

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月6日(06.09.2019)



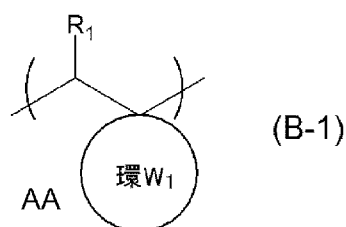
(10) 国際公開番号

WO 2019/167725 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08F 26/06 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/006121
- (22) 国際出願日: 2019年2月19日(19.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-035896 2018年2月28日(28.02.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小川 倫弘 (OGAWA Michihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 川島 敬史 (KAWASHIMA Takashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 金子 明弘 (KANEKO Akihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由 (GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO H Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE, AND RESIN

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、樹脂



AA Ring W_1

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing an active light sensitive or radiation sensitive resin composition which forms a pattern that is excellent in terms of LER and collapse prevention performance. The present invention also addresses the problem of providing a resist film, a pattern forming method and a method for producing an electronic device, each of which uses this active light sensitive or radiation sensitive resin composition. The present invention also addresses the problem of providing a resin which is able to be used for this active light sensitive or radiation sensitive resin composition. An active light sensitive or radiation sensitive resin composition according to the present invention contains: a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation; and a resin, the polarity of which is increased by the action of an acid. The resin contains a repeating unit that is represented by general formula (B-1); and the content of the repeating unit represented by general formula (B-1) is 5-70% by mass relative to all repeating units contained in the resin. In general formula (B-1), R_1 represents a hydrogen atom or an organic group; and ring W_1 represents a ring which contains at least one carbon atom and one nitrogen atom, and which may have a

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

substituent.

(57) 要約: 本発明の課題は、形成されるパターンがLER及び倒れ抑制能に優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することである。また、本発明の他の課題は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することである。また、本発明の他の課題は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用い得る樹脂を提供することである。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、上記樹脂が、一般式(B-1)で表される繰り返し単位を含み、且つ、上記一般式(B-1)で表される繰り返し単位の含有量が、上記樹脂中の全繰り返し単位に対して5~70質量%である。一般式(B-1)中、R₁は、水素原子又は有機基を表す。環W₁は、1つの炭素原子と1つの窒素原子とを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び樹脂に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Integrated Circuit、集積回路）及びＬＳＩ（Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、Ｘ線、又はＥＵＶ（Extreme Ultra Violet、極紫外線）光を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

[0003] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として、例えば、特許文献１には、ＡｒＦ露光等に適用可能であり、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用フォトリソグラフィ組成物が開示されている。なお、特許文献１の実施例欄では、エキソメチレン基を含むモノマーに由来する繰り返し単位（具体的には、イタコン酸無水物に由来する繰り返し単位）を含む、酸により極性を増大させる樹脂が、具体的に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開第２０１４／０１７１４４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、上記先行技術文献を参考にして、窒素原子を含む環状構造を有する繰り返し単位を含み、且つ、酸により極性を増大させる樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製して検討したところ、形成されるパターンは、LER (lineedge roughness) 及び倒れ抑制能に劣る場合があることを知見した。すなわち、形成されるパターンのLER (lineedge roughness) 及び倒れ抑制能をより一層改善する必要があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、形成されるパターンがLER及び倒れ抑制能に優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することも課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用い得る樹脂を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中が、酸の作用により極性が増大する特定構造の樹脂を含むことにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成できることを見出した。

[0008] 〔1〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、
酸の作用により極性が増大する樹脂と、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記樹脂が、

後述する一般式 (B-1) で表される繰り返し単位を含み、且つ、

上記一般式 (B-1) で表される繰り返し単位の含有量が、上記樹脂中の

全繰返し単位に対して5～70質量%である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔2〕 上記樹脂が、ラクトン構造を含む繰返し単位を実質的に含まず、且つ、酸分解性基を有する繰返し単位、及び上記一般式（B-1）で表される繰返し単位を含み、

上記一般式（B-1）で表される繰返し単位の含有量が、樹脂中の全繰返し単位に対して、30質量%以下である、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔3〕 上記一般式（B-1）で表される繰返し単位が、後述する一般式（B-2）で表される繰返し単位である、〔1〕又は〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔4〕 上記樹脂が、フッ素原子又はヨウ素原子を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔5〕 上記樹脂の重量平均分子量が、3,500～25,000である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

〔7〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

上記レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

〔8〕 〔7〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔9〕 酸の作用により極性が増大する樹脂であって、

後述する一般式（B-1）で表される繰返し単位を含み、且つ、上記一般式（B-1）で表される繰返し単位の含有量が、上記樹脂中の全繰返し

し単位に対して5～70質量%である樹脂。

〔10〕 上記樹脂が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を実質的に含まず、且つ、酸分解性基を有する繰り返し単位、及び上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位を含み、

上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位の含有量が、樹脂中の全繰り返し単位に対して、30質量%以下である、〔9〕に記載の樹脂。

〔11〕 上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位が、後述する一般式（B-2）で表される繰り返し単位である、〔9〕又は〔10〕に記載の樹脂。

〔12〕 上記樹脂が、フッ素原子又はヨウ素原子を含む、〔9〕～〔11〕のいずれかに記載の樹脂。

〔13〕 重量平均分子量が、3,500～25,000である、〔9〕～〔12〕のいずれかに記載の樹脂。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、形成されるパターンがLER及び倒れ抑制能に優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用い得る樹脂を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、及び電子線（EB：Electron Beam）等を意味する。本明細書中における「

光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、及びEUV光等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0011] 本明細書において、(メタ)アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートを表す。

[0012] 本明細書中における基(原子団)の表記について、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

[0013] また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置換基の種類、置換基の位置、及び置換基の数は特に制限されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又はそれ以上であってもよい。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基群Tから選択できる。

(置換基T)

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキシアリル基等のアシル

基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

[0014] また、本明細書において、樹脂の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、及び分散度（分子量分布ともいう）（Mw/Mn）は、GPC（Gel Permeation Chromatography）装置（東ソー製HLC-8120GPC）によるGPC測定（溶媒：テトラヒドロフラン、流量（サンプル注入量）：10 μ L、カラム：東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度：40℃、流速：1.0mL/分、検出器：示差屈折率検出器（Refractive Index Detector））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0015] 〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう。）の特徴点としては、酸の作用により極性が増大する樹脂であって、後述する一般式（B-1）で表される繰り返し単位を樹脂中の全繰り返し単位に対して5～70質量%で含む樹脂を含む点が挙げられる。

上記樹脂中における上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して5質量%以上の場合、上記樹脂は、主鎖の分子運動が固定化されることによりガラス転移温度（T_g）に優れ、これに起因して、形成されるパターンの倒れ抑制性能が優れる。一方、上記樹脂中における上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して70質量%を超えると、形成されるパターンのLERが悪くなる傾向がある。つまり、上記樹脂中における上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して5～70質量%であ

る場合、LER及び倒れ抑制能に優れる。

[0016] ところで、EUV光（波長13.5nm）は、例えばArFエキシマレーザ光（波長193nm）と比較すると短波長であるため、レジスト膜の露光において、同じ感度としたときに入射フォトン数が少ない特徴がある。これにより、EUV光によるリソグラフィーでは、確率的にフォトン数がばらつく「フォトンショットノイズ」の影響が大きく、LER悪化の主要因となっている。

フォトンショットノイズを減らすには、露光量を大きくして（言い換えると、低感度化して）入射フォトン数を増やすことが有効であるが、これは昨今の高感度化要求とトレードオフとなる。また、レジスト膜の膜厚を大きくして吸収フォトン数を増やすことも有効であるが、形成されるパターンのアスペクト比が大きくなるため、L/S（ライン/スペース）パターンでは倒れ抑制能の劣化が生じやすい。

したがって、特に、EUV光によるリソグラフィーにおいては、感度が高く、且つ、LER及び倒れ抑制能に優れたパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が求められている。

[0017] 上記背景の下、本発明者らは、昨今、フッ素原子及びヨウ素原子等のEUV光吸収効率の高い元素をレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗膜）に多く導入する方法によれば、レジスト膜の膜厚が小さくてもEUV光吸収効率が向上する（言い換えると、感度に優れる）ことを知見している。一方で、上記元素が樹脂に多く含まれるほど、形成されるパターンの倒れ抑制能が劣化し易い傾向があることも確認している。

[0018] これに対して、本発明の組成物が、酸の作用により極性が増大する樹脂であって、後述する一般式（B-1）で表される繰り返し単位を樹脂中の全繰り返し単位に対して5～70質量%で含み、且つ、フッ素原子及びヨウ素原子を含む樹脂を含む場合、得られるレジスト膜は感度に優れ、また、露光及び現像により形成されるパターンのLER及び倒れ抑制性能が優れることを確認している。つまり、本発明の組成物が上記構成である場合、EUV光に

よるリソグラフィーに好適に用いられ得る。

[0019] 以下、本発明の組成物に含まれる成分について詳述する。なお、本発明の組成物は、いわゆるレジスト組成物であり、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

本発明の組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

[0020] <樹脂>

(樹脂(X))

本発明の組成物は、下記条件〔1〕を満たす、酸の作用により極性が増大する樹脂(以下、「樹脂(X)」ともいう。)を含む。

条件〔1〕：樹脂が、後述する一般式(B-1)で表される繰り返し単位を含み、上記繰り返し単位の含有量が、樹脂(X)中の全繰り返し単位に対して5〜70質量%である。

なお、樹脂(X)は、上述のとおり、酸の作用により極性が増大する樹脂である。したがって、後述する本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

なお、後述するように、樹脂(X)は、酸の作用により分解して極性が増大する基(以下、「酸分解性基」ともいう。)を有することが好ましい。

[0021] また、本発明の組成物がEUV光によるリソグラフィーに適用される場合、樹脂(X)は、さらに下記条件〔2〕も満たすことが好ましい。

条件〔2〕：樹脂が、フッ素原子及びヨウ素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子(以下、「特定ハロゲン原子」ともいう。)を含む。

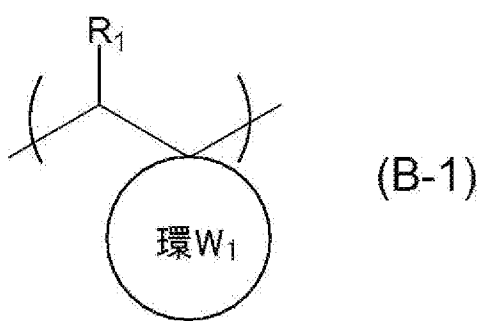
樹脂(X)が上記条件〔2〕を満たす場合、樹脂(X)中における特定ハロゲン原子の導入位置は特に制限されない。

樹脂（X）中、特定ハロゲン原子の含有量は特に限定されないが、樹脂（X）全質量に対して、2質量%以上であることが好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。なお、上限は特に限定されないが、例えば70質量%であり、50質量%以下が好ましい。

[0022] 以下に、樹脂（X）に含まれる一般式（B-1）で表される繰り返し単位、及び任意で含まれていてもよい、その他の繰り返し単位について詳述する。

《一般式（B-1）で表される繰り返し単位》

[0023] [化1]



[0024] 一般式（B-1）中、 R_1 は、水素原子又は有機基を表す。

[0025] R_1 で表される有機基としては特に制限されないが、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられ、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基が好ましい。

[0026] R_1 で表されるアルキル基としては特に制限されないが、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、炭素数1～8のアルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい）が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、及びオクチル基等が挙げられる。なかでも、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましい。なお、 R_1 で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

[0027] R_1 で表されるアリール基としては特に制限されないが、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、炭素数6～10のアリール基

が好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。なお、 R_1 で表されるアリール基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

[0028] R_1 で表されるアラルキル基としては特に制限されないが、例えば、アラルキル基中のアルキル基の炭素数は1～6が好ましく、炭素数1～3がより好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、及びフェネチル基等が挙げられる。なお、 R_1 で表されるアラルキル基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

[0029] R_1 で表されるアルケニル基としては特に制限されないが、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、炭素数2～8のアルケニル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい）が好ましく、炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基がより好ましい。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。なお、 R_1 で表されるアルケニル基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

[0030] 形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、 R_1 としては、なかでも、水素原子が好ましい。

[0031] 一般式（B-1）中、環 W_1 は、1つの炭素原子と1つの窒素原子とを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

上述する1つの炭素原子とは、一般式（B-1）中に明示された炭素原子であって、主鎖と結合する位置の炭素原子を意図する。

また、環 W_1 が含む上記窒素原子の形態は特に制限されず、例えば、 $-N=$ 、及び $-N(R_3)-$ の形態が挙げられ、 $-N(R_3)-$ の形態であることが好ましい。

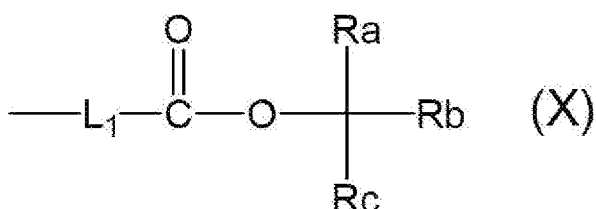
上記 R_3 は、水素原子、又は有機基を表す。 R_3 で表される有機基としては

、特に制限されないが、ヘテロ原子を含んでいてもよい、アルキル基、アラルキル基、若しくはアルケニル基、又はアリール基が好ましい。

上記ヘテロ原子とは、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が挙げられ、具体的には、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又はこれらを組み合わせた2価の連結基が挙げられる。

[0032] R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基としては、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～12のアルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい）が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、及び下記一般式（X）で表されるアルキル基等が挙げられる。

[0033] [化2]



[0034] 上記一般式（X）中、 L_1 は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 Ra 、 Rb 、及び Rc は、それぞれ独立して、アルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）、又はシクロアルキル基（単環又は多環）を表す。ただし、 Ra 、 Rb 、及び Rc の全てがアルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）である場合、 Ra 、 Rb 、及び Rc のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

Ra 、 Rb 、及び Rc の2つが結合して、シクロアルキル基（単環又は多環）を形成してもよい。

なお、上記一般式（X）中の炭素数は、1～12が好ましい。

[0035] R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基は、置換基を有していてもよい。

上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。より具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原

子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子）及びカルボキシ基等が挙げられる。なかでも、フッ素原子、又はヨウ素原子が好ましい。

[0036] R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアラルキル基としては特に制限されないが、例えば、アラルキル基中のアルキル基の炭素数は1～6が好ましく、炭素数1～3がより好ましい。なお、上記アラルキル基中のアルキル基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含んでいてもよいアラルキル基としては、ベンジル基、及びフェネチル基等が挙げられる。

R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアラルキル基は、置換基を有していてもよい。

上記置換基としては特に制限されないが、 R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基が有する置換基と同様のものが挙げられる。

[0037] R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルケニル基としては特に制限されないが、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～8のアルケニル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい）が好ましく、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基がより好ましい。ヘテロ原子を含んでいてもよいアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルケニル基は、置換基を有していてもよい。

上記置換基としては特に制限されないが、 R_3 で表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基が有する置換基と同様のものが挙げられる。

[0038] R_3 で表されるアリール基としては、上記 R_1 で表されるアリール基と同義であり、好適態様も同じである。

R_3 で表されるアリール基は、置換基を有していてもよい。

上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。より具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子）、少なくとも1つのフッ素原子

で置換されたアルキル基（少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基とは、水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を意図する。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。なお、フッ素原子は、この少なくとも1つ以上置換していればよいが、パーフルオロアルキル基が好ましい。）、水酸基、及びフッ素化アルコール基（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基）等が挙げられる。

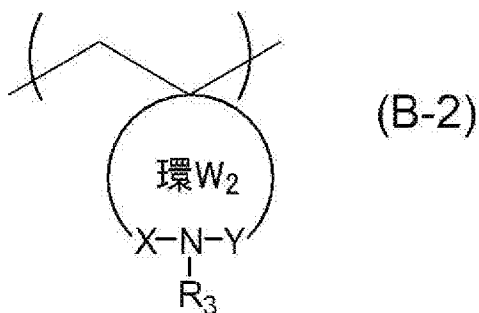
なかでも、フッ素原子、ヨウ素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基）、又はフッ素化アルコール基（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基）が好ましい。

[0039] R_3 で表される有機基としては、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基、又はアリール基が好ましく、形成されるレジスト膜が感度により優れる点で、フッ素原子又はヨウ素原子を含む置換基を有するアリール基がより好ましい。

[0040] 環 W_1 の員環数は特に制限されないが、例えば5～10であり、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、5又は6が好ましい。

[0041] 上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位としては、形成されるレジスト膜の感度がより優れ、且つ、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、なかでも、下記一般式（B-2）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0042] [化3]



[0043] 一般式（B-2）中、X及びYは、それぞれ独立して、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-C(R_4)(R_5)-$ からなる群より選ばれる2価の連

結基を表す。

X及びYで表される2価の連結基としては、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、又は $-C(R_4)(R_5)-$ が好ましく、 $-CO-$ 又は $-C(R_4)(R_5)-$ が好ましく、 $-CO-$ がより好ましい。

なお、X及びYは、いずれもが $-C(R_4)(R_5)-$ ではないことが好ましい。言い換えると、X及びYのうち一方が $-C(R_4)(R_5)-$ である場合、他方は $-C(R_4)(R_5)-$ 以外の2価の連結基であることが好ましく、 $-CO-$ がより好ましい。

[0044] R_4 及び R_5 は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。

R_4 及び R_5 で表される有機基としては、上記 R_1 で表される有機基として例示したもの、及び水酸基等が挙げられる。

また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 R_4 と R_5 とが互いに結合して形成される環としてはシクロアルカンが好ましい。シクロアルカンとしては、単環及び多環のいずれであってもよく、なかでも、シクロペンタン、及びシクロヘキサン、ノルボルナン、テトラシクロデカン、テトラシクロドデカン、又はアダマンタンが好ましく、シクロペンタン、又はシクロヘキサンがより好ましい。

[0045] 環 W_2 は、1つの炭素原子と1つの窒素原子と上記Xと上記Yとを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

上述する1つの炭素原子とは、一般式(B-2)中に明示された炭素原子であって、主鎖と結合する位置の炭素原子を意図する。

上述する1つの窒素原子とは、一般式(B-2)中に明示された窒素原子を意図する。

[0046] 環 W_2 の員環数は特に制限されないが、例えば5～10であり、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、5又は6が好ましい。

また、環 W_2 は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられ、ハロゲン原子（例えば、フッ素

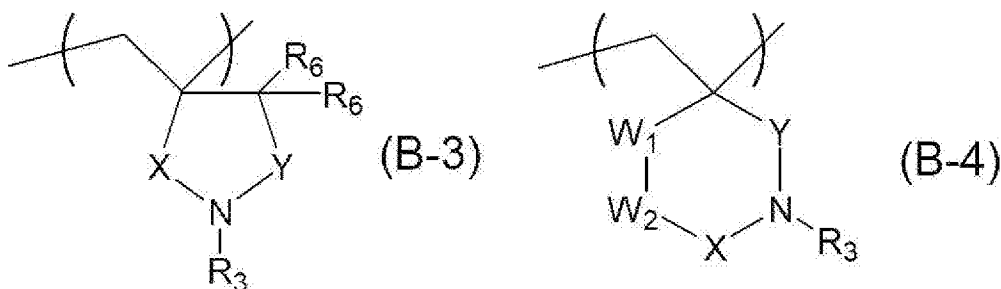
原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子)、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基とは、水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を意図する。アルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~6がより好ましい。なお、フッ素原子は、この少なくとも1つ以上置換していればよいが、パーフルオロアルキル基が好ましい。)が好ましい。

[0047] 一般式(B-2)中、 R_3 は、水素原子、又は有機基を表す。

上記 R_3 で表される有機基としては、一般式(B-1)中の R_3 と同義であり、好適態様も同じである。

[0048] 上記一般式(B-2)で表される繰り返し単位としては、形成されるレジスト膜の感度がより優れ、且つ、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、なかでも、下記一般式(B-3)で表される繰り返し単位、又は下記一般式(B-4)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0049] [化4]



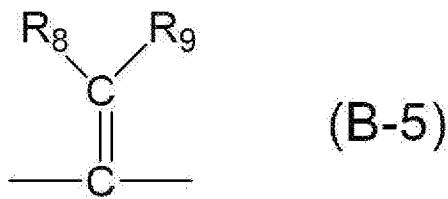
[0050] 一般式(B-3)及び一般式(B-4)中、X、Y、及び R_3 は、一般式(B-2)中のX、Y、及び R_3 と同義であり、好適態様も同じである。

一般式(B-3)中、 R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。

一般式(B-4)中、 W_1 及び W_2 は、それぞれ独立して、 $-C(R_7)(R_{10})-$ 、又は下記一般式(B-5)で表される基を表す。なお、 R_7 、 R_8 、 R_9 、及び R_{10} は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を表す。

[0051]

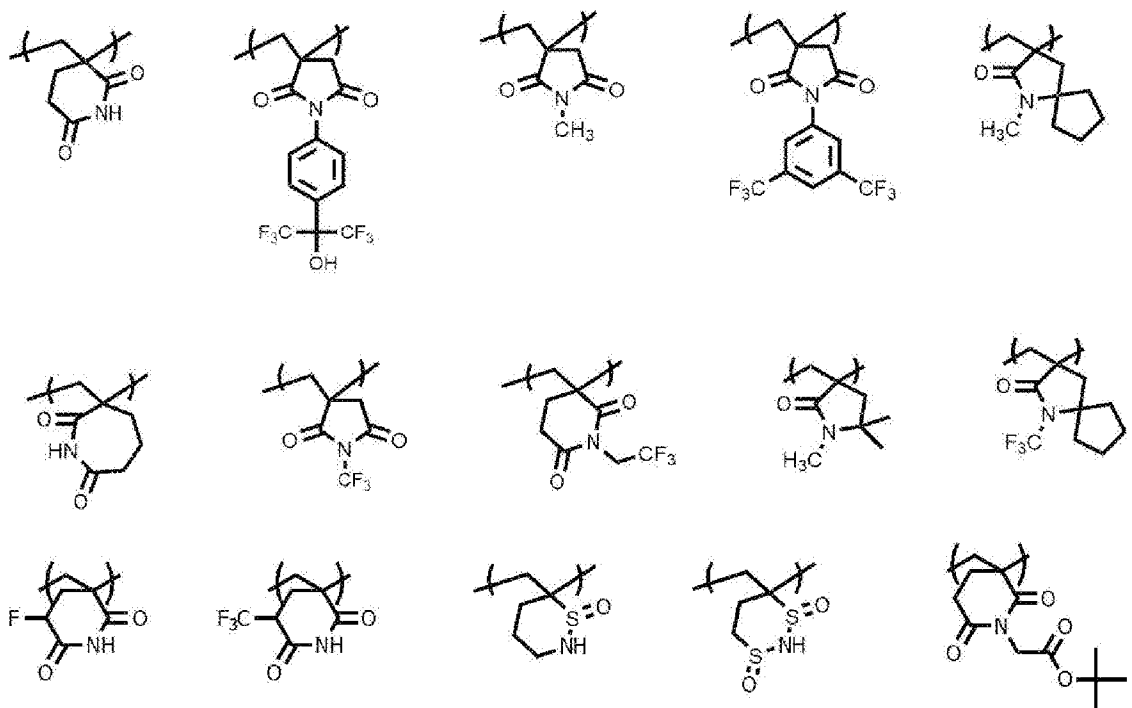
[化5]

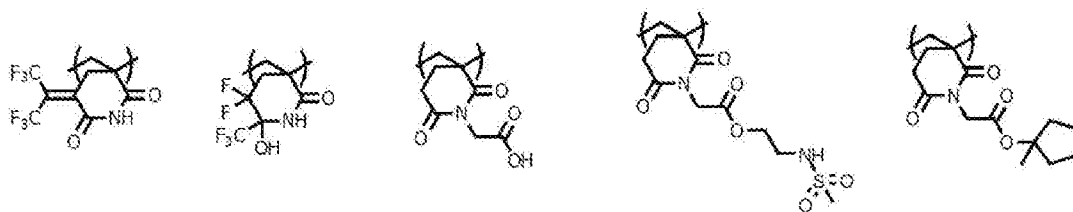


[0052] 一般式 (B-3) 及び一般式 (B-4) 中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、及び R_{10} で表される置換基としては特に制限されないが、例えば、上述した置換基群 T で例示された基が挙げられ、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子）、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基（少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基とは、水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を意図する。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。なお、フッ素原子は、この少なくとも1つ以上置換していればよいが、パーフルオロアルキル基が好ましい。）が好ましい。

[0053] 以下に、一般式 (B-1) で表される繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。

[0054] [化6]





[0055] 上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位は、なかでも、形成されるレジスト膜が感度により優れ、且つ、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制能がより優れる点で、特定ハロゲン原子を含むことが好ましい。上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位が特定ハロゲン原子を含む場合、その含有量（以下、「特定ハロゲン原子含有率」ともいう。）は、繰り返し単位の全質量に対して、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上がより好ましい。なお、上限値は特に制限されないが、例えば、60質量%以下である。

[0056] 《その他の繰り返し単位》

樹脂（X）は、上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位以外に、更に別の繰り返し単位を含んでいてもよい。樹脂（X）中、上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、5～70質量%であり、10～60質量%が好ましい。

樹脂（X）の具体的な態様としては、例えば、下記態様（W1）及び下記態様（W2）等が挙げられる。

態様（W1）：樹脂（X）が、後述する繰り返し単位Y1、ラクトン構造を含む繰り返し単位（例えば後述する繰り返し単位Y2）、及び一般式（B-1）で表される繰り返し単位を含む。

態様（W2）：樹脂（X）が、ラクトン構造を含む繰り返し単位（例えば後述する繰り返し単位Y2）を実質的に含まず、且つ、後述する繰り返し単位Y1、及び一般式（B-1）で表される繰り返し単位を含む。

なお、ここでいう「実質的に」とは、ラクトン構造を含む繰り返し単位の含有量が樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して2質量%以下（好ましくは1質量%以下、より好ましくは0質量%）を意図する。

特に、態様（W2）の場合、形成されるパターンのLERがより優れる点で、上記一般式（B-1）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、30質量%以下が好ましい。なお、下限としては、5質量%以上である。

また、態様（W2）としては、なかでも、樹脂（X）が、ラクトン構造を含む繰り返し単位（例えば後述する繰り返し単位Y2）を実質的に含まず、且つ、後述する繰り返し単位Y1、後述する繰り返し単位Y3又は後述する繰り返し単位Y4、及び一般式（B-1）で表される繰り返し単位を含む態様であることが好ましい。

さらに、樹脂（X）が態様（W2）である場合、一般式（B-1）で表される繰り返し単位は、上記一般式（B-2）で表される繰り返し単位であり、且つ、R₃がハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基であるか、又は、R₃が、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子）、若しくは少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基（少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基とは、水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を意図する。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。なお、フッ素原子は、この少なくとも1つ以上置換していればよいが、パーフルオロアルキル基が好ましい。）を置換基として有するアリール基を表すことが好ましい。

[0057] 以下に、樹脂（X）が含み得る他の繰り返し単位を詳述する。

[0058] ・酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂（X）は、酸分解性基を有する繰り返し単位（以下、「繰り返し単位Y1」ともいう。）を含んでいることが好ましい。

酸分解性基としては、極性基が酸の作用により分解して脱離する基（脱離基）で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキル

スルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス(アルキルカルボニル) メチレン基、ビス(アルキルカルボニル) イミド基、ビス(アルキルスルホニル) メチレン基、ビス(アルキルスルホニル) イミド基、トリス(アルキルカルボニル) メチレン基、及びトリス(アルキルスルホニル) メチレン基等の酸性基(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基)、並びにアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0059] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基(フェノール性水酸基)以外の水酸基をいい、水酸基として α 位がフッ素原子等の電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基等)は除く。アルコール性水酸基としては、 pK_a (酸解離定数)が12以上20以下の水酸基であることが好ましい。

[0060] 好ましい極性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、及びスルホン酸基が挙げられる。

[0061] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸の作用により脱離する基(脱離基)で置換した基である。

酸の作用により脱離する基(脱離基)としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、及び $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{01} 及び R_{02} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基を表す。

[0062] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、及び R_{02} で表されるアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n

ーブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、及びオクチル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、及びアンドロスタニル基等が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、及びナフチルメチル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

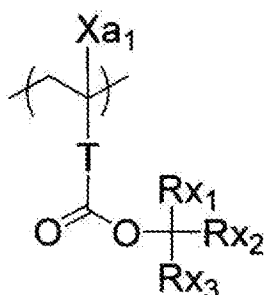
R_{36} と R_{37} とが互いに結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環又は多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0063] 酸分解性基として、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、又は第3級のアルキルエステル基等が好ましく、アセタールエ

ステル基、又は第3級アルキルエステル基がより好ましい。

[0064] 繰り返し単位 Y 1 としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0065] [化7]



(A I)

[0066] 一般式 (A I) において、

Xa_1 は、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

T は、単結合、又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立して、アルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）、又はシクロアルキル基（単環、又は多環）を表す。ただし、 $Rx_1 \sim Rx_3$ の全てがアルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）である場合、 $Rx_1 \sim Rx_3$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0067] Xa_1 で表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、及び $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基、又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、及び炭素数5以下のアシル基が挙げられ、炭素数3以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

Xa_1 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又はヨウ素原子が好ましい。

Xa_1 としては、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基が好ましい。

[0068] Tで表される2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-COO-R_t-$ 基、及び $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、又はシクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。Tが $-COO-R_t-$ 基を表す場合、 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、又は $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0069] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、及び t -ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ で表されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0070] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

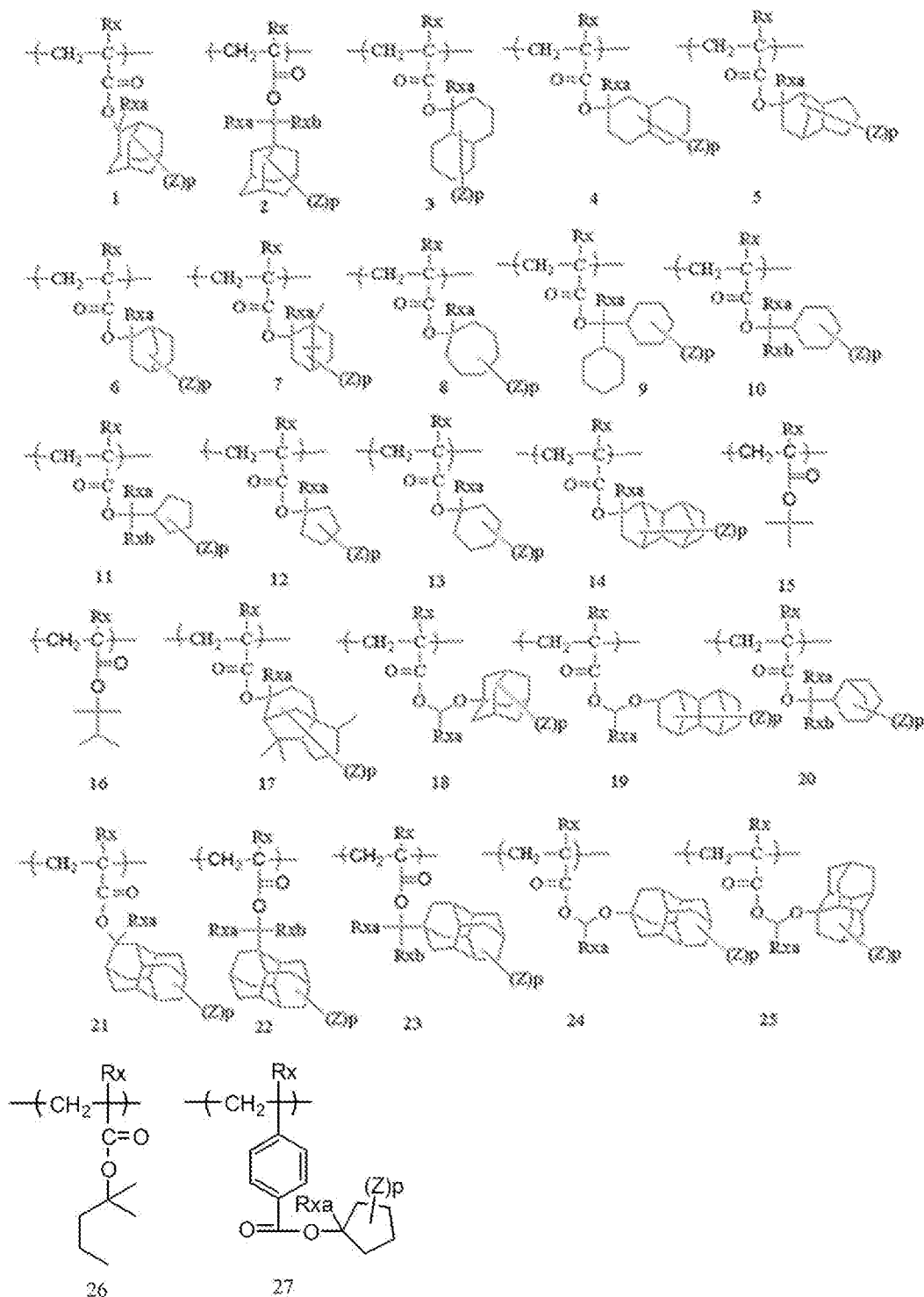
[0071] 以下に、繰り返し単位Y1の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体

例に限定されない。

具体例中、 R_x は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 $R_x a$ 及び $R_x b$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 p は0又は正の整数を表す。 Z により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、又はスルホンアミド基を有する、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は脂環基が挙げられ、水酸基を有するアルキル基が好ましい。分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基が好ましい。

[0072]

[化8]



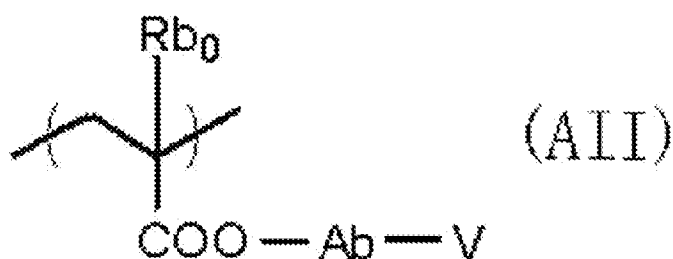
[0073] 樹脂 (X) が繰返し単位 Y 1 を含む場合、繰返し単位 Y 1 の含有量は、樹脂 (X) 中の全繰返し単位に対し、5～80質量%が好ましく、5～70質量%がより好ましく、10～60質量%が更に好ましい。

[0074] ・ラクトン構造を有する他の繰り返し単位

樹脂（X）は、ラクトン構造を有する他の繰り返し単位（以下、「繰り返し単位 Y 2」ともいう。）を含んでいてもよい。

繰り返し単位 Y 2 としては、例えば、下記一般式（A I I）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0075] [化9]



[0076] 一般式（A I I）中、R b₀は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

R b₀のアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、及びハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子）等が挙げられる。なかでも、R b₀は、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0077] 一般式（A I I）中、A bは、単結合、アルキレン基、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。なかでも、単結合、又は -A b₁-C O O- で表される連結基が好ましい。A b₁は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は単環若しくは多環のシクロアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、又はノルボルニレン基が好ましい。

[0078] 一般式（A I I）中、Vは、ラクトン構造を含む基を表す。

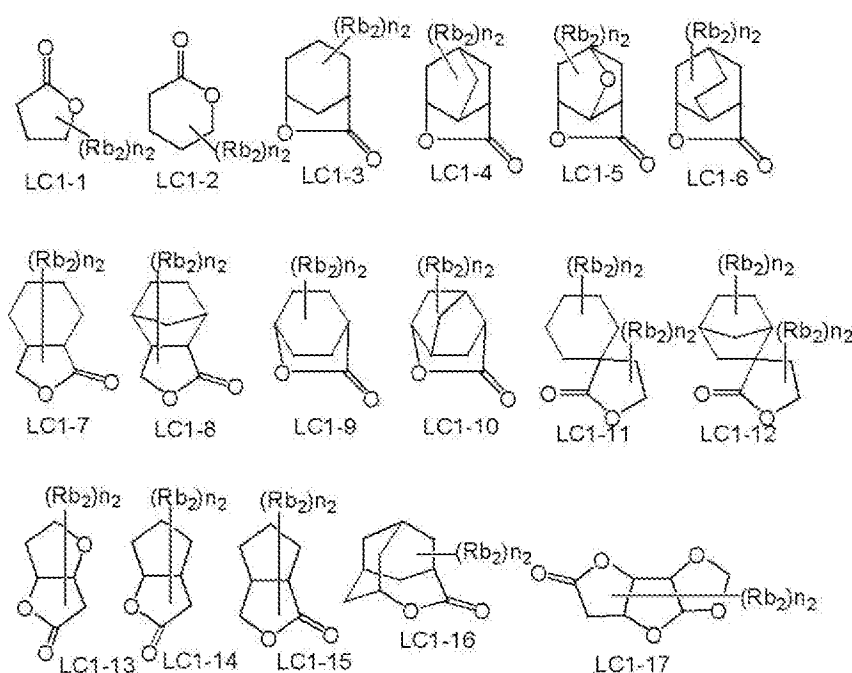
ラクトン構造を含む基としては、ラクトン構造を含んでいれば特に制限されない。

ラクトン構造としては、5 ～ 7 員環ラクトン構造が好ましく、ビスクロ口構

造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているものがより好ましい。

ラクトン構造としては、下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造が好ましく、なかでも、一般式（LC1-1）、一般式（LC1-4）、一般式（LC1-5）、一般式（LC1-6）、一般式（LC1-13）、又は一般式（LC1-14）で表される基がより好ましい。ラクトン構造は、任意の水素原子を1つ除くことによりラクトン構造を含む基に誘導される。

[0079] [化10]

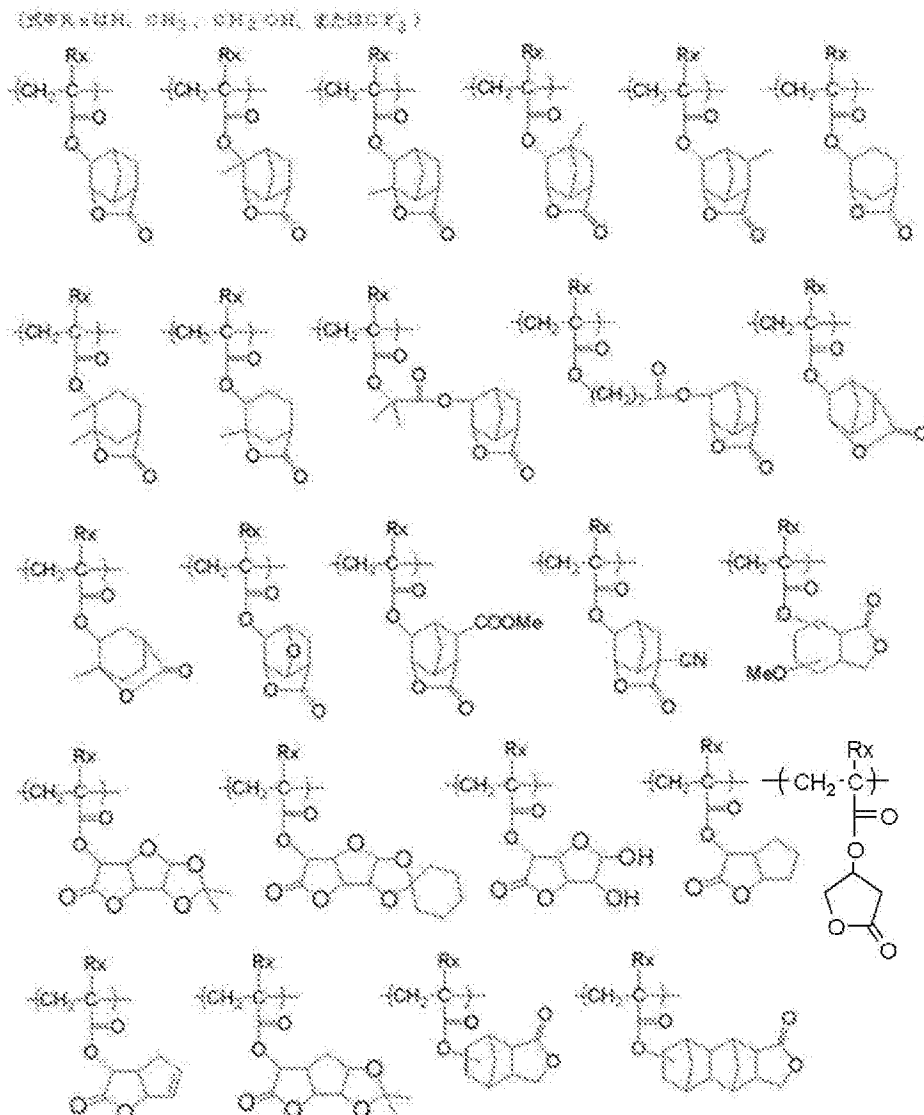


[0080] ラクトン構造部分は、置換基（ Rb_2 ）を有していてもよい。置換基（ Rb_2 ）としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、及びシアノ基等が挙げられ、炭素数1～4のアルキル基、又はシアノ基が好ましく、シアノ基がより好ましい。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基（ Rb_2 ）は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基（ Rb_2 ）同士が結合して環を形成してもよい。

[0081] 繰り返し単位 Y2 は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) は 90 以上が好ましく、95 以上がより好ましい。

[0082] 以下に、繰り返し単位 Y 2 の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。また、以下の具体例は、更に置換基（例えば、上述した置換基（R_{b2}）が挙げられる）を有していてもよい。

[0083] [化11]



[0084] 樹脂 (X) が繰返し単位 Y 2 を含む場合、繰返し単位 Y 2 の含有量は、樹脂 (X) 中の全繰返し単位に対し、5 ~ 60 質量%が好ましく、10

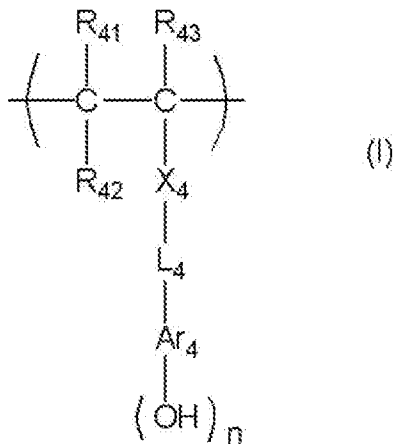
～60質量%がより好ましく、10～40質量%が更に好ましい。

[0085] ・フェノール性水酸基を有する繰り返し単位

樹脂(X)は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位Y3」ともいう。)を含んでいてもよい。

繰り返し単位Y3としては、例えば、下記一般式(1)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0086] [化12]



[0087] 式(1)中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{42} は Ar_4 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} は単結合又はアルキレン基を表す。

X_4 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ を表し、 R_{64} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

L_4 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香族基を表し、 R_{42} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香族基を表す。

n は、1～5の整数を表す。

一般式(1)で表される繰り返し単位を高極性化する目的では、 n が2以上の整数、又は X_4 が $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ であることも好ましい。

。

[0088] 一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で表されるアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及びドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0089] 一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8個で単環のシクロアルキル基が好ましい。

一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で表されるアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0090] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及びニトロ基等が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0091] Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香族基を表す。 n が1である場合における2価の芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及びアントラセニレン基等の炭素数6～18のアリーレン基、又は、例えば、チオフエン、フラン、ピロール、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、及びチアゾール等のヘテロ環を含む芳香族炭化水素基が好ましい。

[0092] n が 2 以上の整数である場合における $(n + 1)$ 価の芳香族基の具体例としては、2 価の芳香族基の上記した具体例から、 $(n - 1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

$(n + 1)$ 価の芳香族基は、更に置換基を有していてもよい。

上記 $(n + 1)$ 価の芳香族基における好ましい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられ、フッ素原子、又はヨウ素原子が好ましい。

[0093] X_4 により表される $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及びドデシル基等の炭素数 20 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 8 以下のアルキル基がより好ましい。

X_4 としては、単結合、 $-COO-$ 、又は $-CONH-$ が好ましく、単結合、又は $-COO-$ がより好ましく、単結合が更に好ましい。

[0094] L_4 としての 2 価の連結基としては、アルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、置換基を有していてもよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基が好ましい。

L_4 としては、なかでも、単結合が好ましい。

[0095] Ar_4 としては、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、又はビフェニレン環基がより好ましく、ベンゼン環基が更に好ましい。

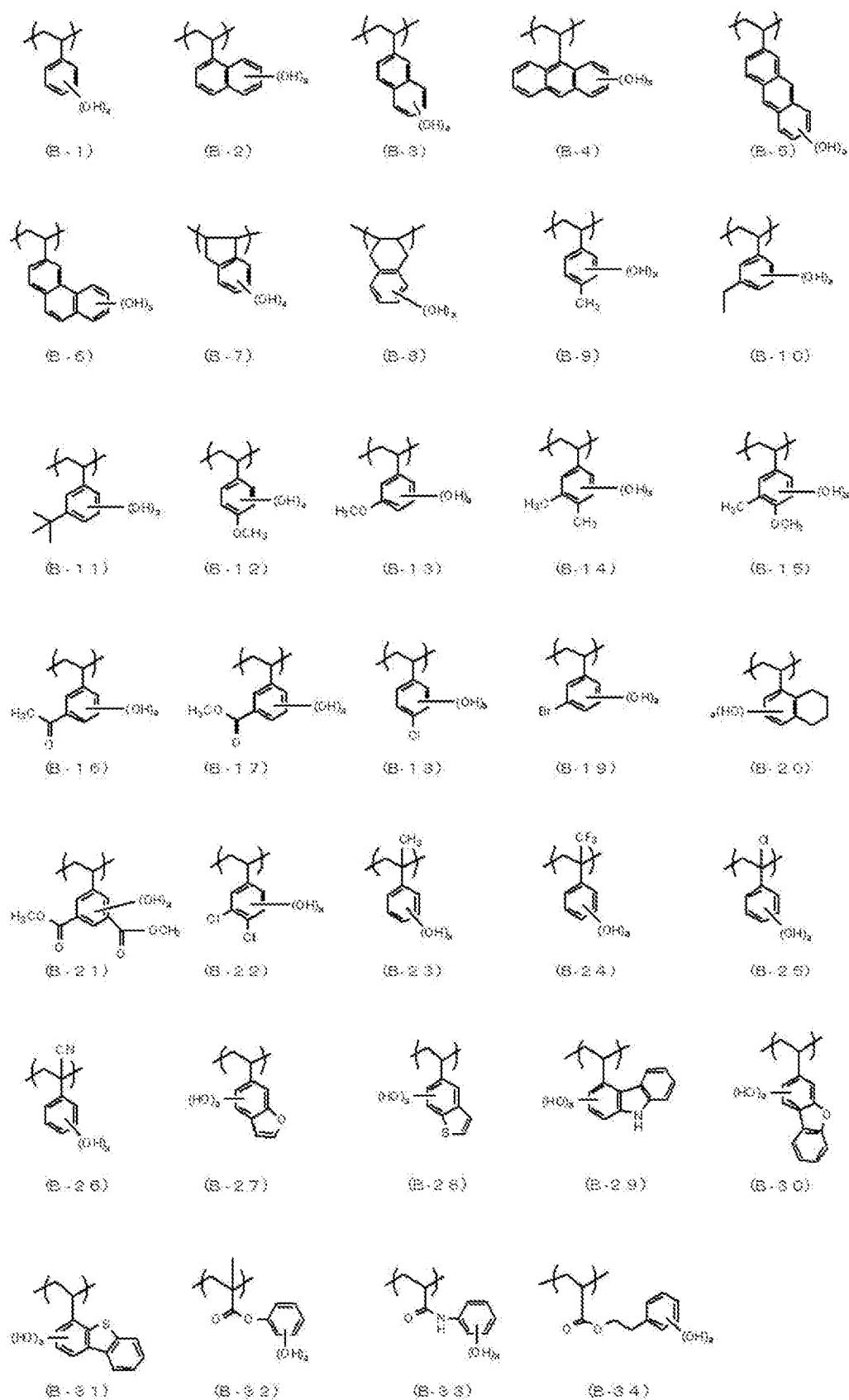
n は、1 又は 2 が好ましい。

[0096] 一般式 (1) で表される繰り返し単位は、なかでも、ヒドロキシスチレン又はヒドロキシスチレン誘導体に由来する繰り返し単位であることが好ましい。即ち、 Ar_4 は、ベンゼン環基を表し、 X_4 及び L_4 は、単結合を表すことが好ましい。

[0097] 以下に、繰り返し単位 Y_3 の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体

例に限定されない。式中、 a は 1 又は 2 を表す。

[0098] [化13]



[0099] 樹脂(X)が繰返し単位Y3を含む場合、繰返し単位Y3の含有量は、樹脂(X)中の全繰返し単位に対して、5～60質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。

[0100] ・フェノール性水酸基以外の酸基を有する繰返し単位

樹脂(X)は、酸基を有する他の繰返し単位(以下、「繰返し単位Y4」ともいう。)を含んでいてもよい。繰返し単位Y4は、一般式(B-1)で表される繰返し単位、繰返し単位Y1、繰返し単位Y2、及び繰返し単位Y3には該当しない。

繰返し単位Y4が含む酸基としては、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、及びトリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

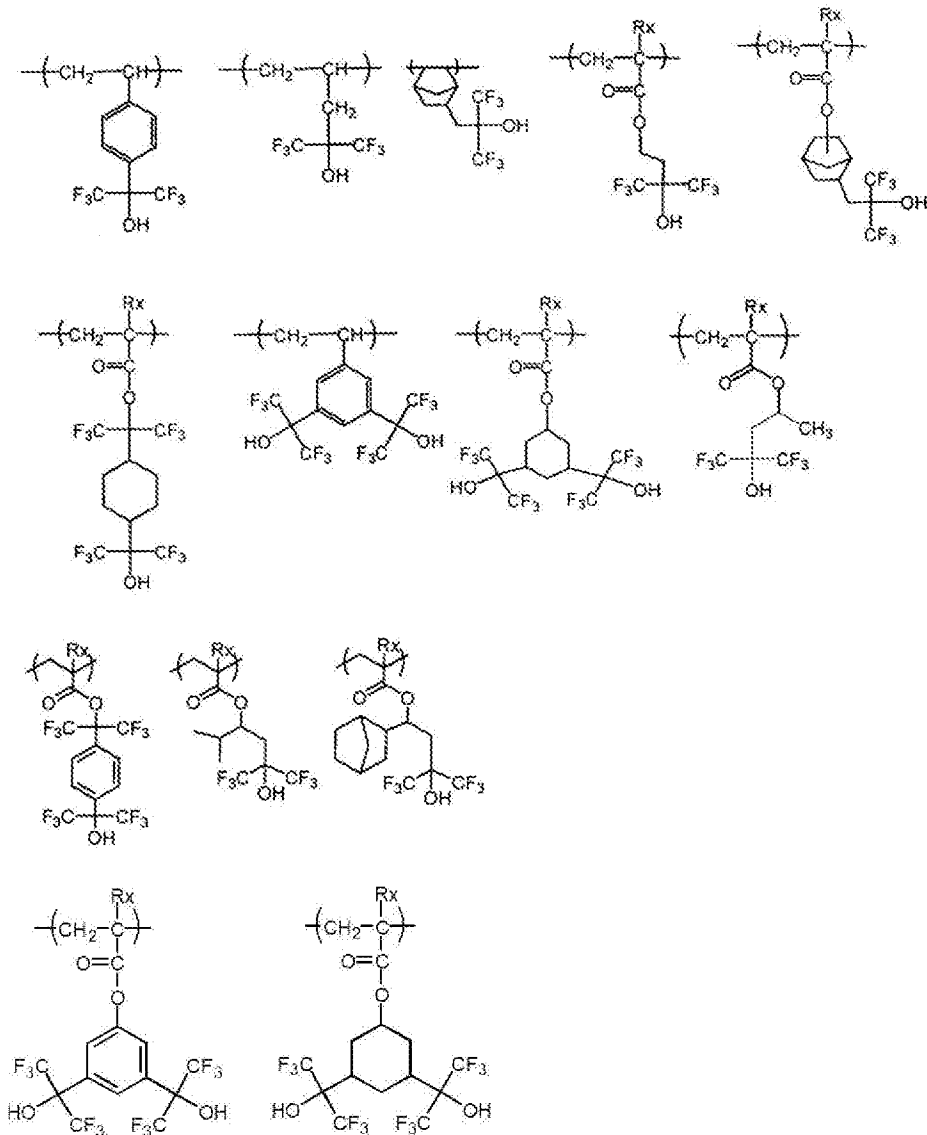
酸基としては、フッ素化アルコール基(ヘキサフルオロイソプロパノールが好ましい。)、スルホンイミド基、又はビス(アルキルカルボニル)メチレン基が好ましい。

[0101] 繰返し単位Y4の骨格は特に制限されないが、(メタ)アクリレート系の繰返し単位、又はスチレン系の繰返し単位であることが好ましい。

[0102] 以下に、繰返し単位Y4の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。式中、R_xは水素原子、CH₃、CF₃、又は、CH₂OHを表す。

[0103]

[化14]



[0104] 樹脂（X）が繰り返し単位 Y 4 を含む場合、繰り返し単位 Y 4 の含有量は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、5～60質量％が好ましく、10～60質量％がより好ましい。

[0105] 樹脂（X）は、上述した繰り返し単位 Y 1～Y 4 以外に、他の繰り返し単位を有していてもよい。

[0106] 本発明の組成物が ArF 露光用であるとき、ArF 光の透過性の観点から、樹脂（X）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、芳香族基を有する繰り返し単位が5モル％以下であることが好ましく、3モル％以下であることがより

好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂(X)は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0107] 樹脂(X)は、常法(例えばラジカル重合)に従って合成できる。

[0108] 樹脂(X)の重量平均分子量は、3,500~25,000が好ましく、4,000~10,000がより好ましく、4,000~8,000が更に好ましい。分散度(M_w/M_n)は、通常1.0~3.0であり、1.0~2.6が好ましく、1.0~2.0がより好ましく、1.1~2.0が更に好ましい。

[0109] 樹脂(X)は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、樹脂(X)の含有量(複数種存在する場合はその合計)は、組成物の全固形分に対して、一般的に20.0質量%以上の場合が多く、40.0質量%以上が好ましく、50.0質量%以上がより好ましく、60.0質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、99.9質量%以下が好ましく、99.5質量%以下がより好ましく、99.0質量%以下が更に好ましい。

[0110] <活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物>

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤」ともいう。)を含む。

光酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、その分子量は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。

光酸発生剤は、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂(X)の一部に組み込まれてもよく、樹脂(X)とは異なる樹脂に組み込まれても

よい。

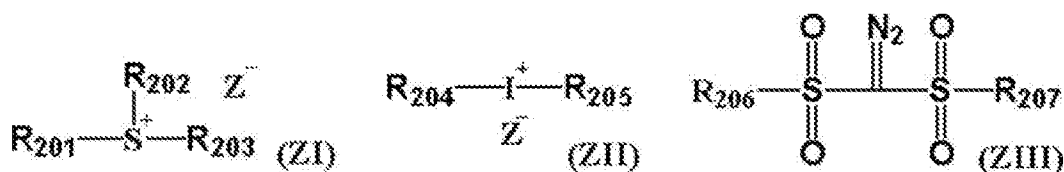
なかでも、光酸発生剤は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤としては、公知のものであれば特に制限されないが、活性光線又は放射線（好ましくは、電子線又は極紫外線）の照射により、有機酸を発生する化合物が好ましい。

上記有機酸としては、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかが好ましい。

光酸発生剤としては、下記一般式（Z I）、下記一般式（Z I I）、又は下記一般式（Z I I I）で表される化合物が好ましい。

[0111] [化15]



[0112] 上記一般式（Z I）において、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、それぞれ独立して、有機基を表す。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} で表される有機基の炭素数は、一般的に1～30であり、1～20が好ましい。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、及びペンチレン基等）が挙げられる。

Z^- は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0113] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基等が挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基

としては、フェニル基、及びナフチル基等の他に、インドール残基、及びピロール残基等のヘテロアリール基も可能である。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、又は*n*-ブチル基がより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ のシクロアルキル基としては、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましく、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はシクロヘプチル基がより好ましい。

これらの基が有してもよい置換基としては、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキル基（好ましくは炭素数1～15）、フッ素原子で置換されたフルオロアルキル基（好ましくは炭素数1～15であり、パーフルオロアルキル基が好ましい）、（シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、及びアルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等が挙げられる。

[0114] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及びカンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及びアラルキルカルボン酸アニオン等）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等が挙げられる。

[0115] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、炭素数1～30の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数3～30のシクロアルキル基が好ましい。

[0116] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおけるアリー

ル基としては、炭素数 6 ～ 14 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及びナフチル基が挙げられる。

[0117] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、具体的には、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ～ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、及びアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 6 ～ 20）等が挙げられる。

[0118] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数 7 ～ 14 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及びナフチルブチル基が挙げられる。

[0119] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0120] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及びシクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する

。

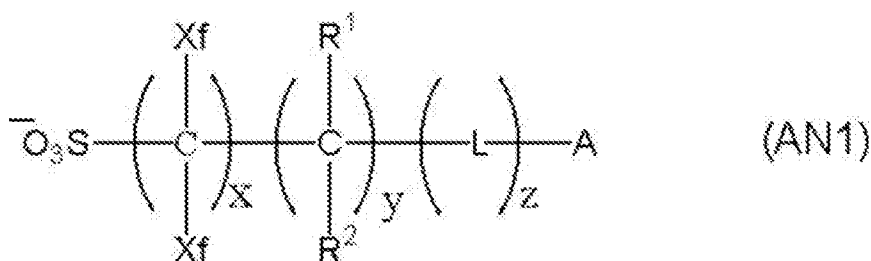
[0121] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 PF_6^- ）、フッ素化ホウ素（例えば、 BF_4^- ）、及びフッ素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）が挙げられる。

[0122] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子若しくはフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、又はアルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。なかでも、パーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（好ましくは炭素数4～8）、又はフッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンがより好ましく、ノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、又は3,5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンが更に好ましい。

[0123] 酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0124] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい。

[0125] [化16]



[0126] 式中、

Xfは、それぞれ独立して、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表し、複数存在する場合のR¹及びR²は、それぞれ同一でも異なってい

てもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[0127] 一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。また、Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

Xfとしては、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。Xfの具体的としては、フッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 等が挙げられ、なかでも、フッ素原子、又は CF_3 が好ましい。特に、双方のXfがフッ素原子であることが好ましい。

[0128] R^1 及び R^2 のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、置換基中の炭素数は1～4が好ましい。置換基としては、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。 R^1 及び R^2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 等が挙げられ、なかでも、 CF_3 が好ましい。

R^1 及び R^2 としては、フッ素原子又は CF_3 が好ましい。

[0129] xは1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

yは0～4が好ましく、0がより好ましい。

zは0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

Lの2価の連結基としては特に制限されず、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-$

CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。なかでも、—COO—、—OCO—、—CO—、又は—O—が好ましく、—COO—、又は—OCO—がより好ましい。

[0130] Aの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に制限されず、脂環基、芳香環基、及び複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF（Mask Error Enhancement Factor）向上の観点から好ましい。

芳香環基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、及びアントラセン環等が挙げられる。

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環等由来のものが挙げられる。なかでも、フラン環、チオフェン環、又はピリジン環由来のものが好ましい。

[0131] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げられ、具体例としては、前述の一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造が挙げられる。

[0132] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数

1～12が好ましい。)、シクロアルキル基(単環、及び多環のいずれであってもよく、多環である場合スピロ環であってもよい。炭素数は3～20が好ましい。)、アリール基(炭素数6～14が好ましい。)、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素(環形成に寄与する炭素)はカルボニル炭素であってもよい。

[0133] 一般式(Z I I)、及び一般式(Z I I I)中、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、それぞれ独立して、アリール基、アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。

[0134] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基としては、前述の一般式(Z I)における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基として説明した基と同様である。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、上述の化合物(Z I)における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基と同じであり、好適態様も同じである。

[0135] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(Z I)における Z^- の非求核性アニオンと同義であり、好適態様も同じである。

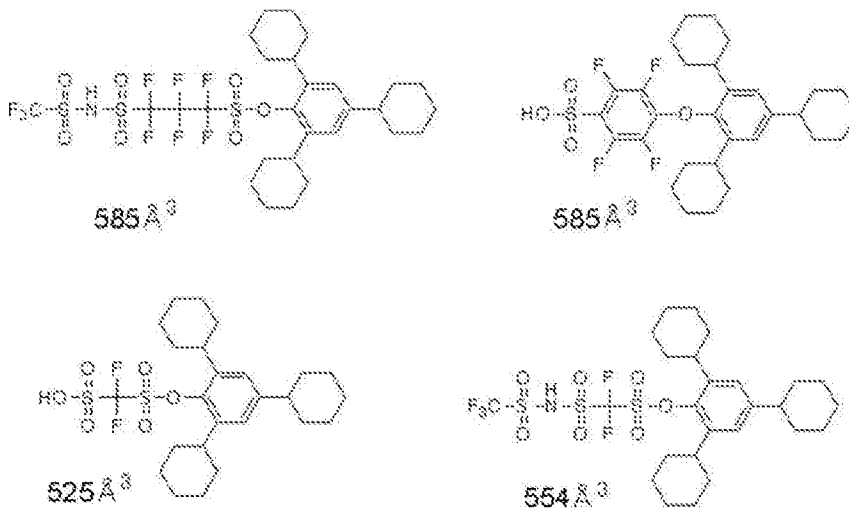
[0136] また、光酸発生剤としては、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制して解像性をより良好にする点においては、電子線又は極紫外線の照射により、体積 $130 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物が好ましい。光酸発生剤としては、なかでも、体積 $190 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物がより好ましく、体積 $270 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物が更に好ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物が特に好ましい。ただし、感度又は塗布溶剤溶解性の観点においては、上記体積は $2000 \text{ \AA}^3$ 以下が好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$

³以下がより好ましい。なお、上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求められる。

体積の値の計算にあたっては、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM (Molecular Mechanics) 3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算できる。

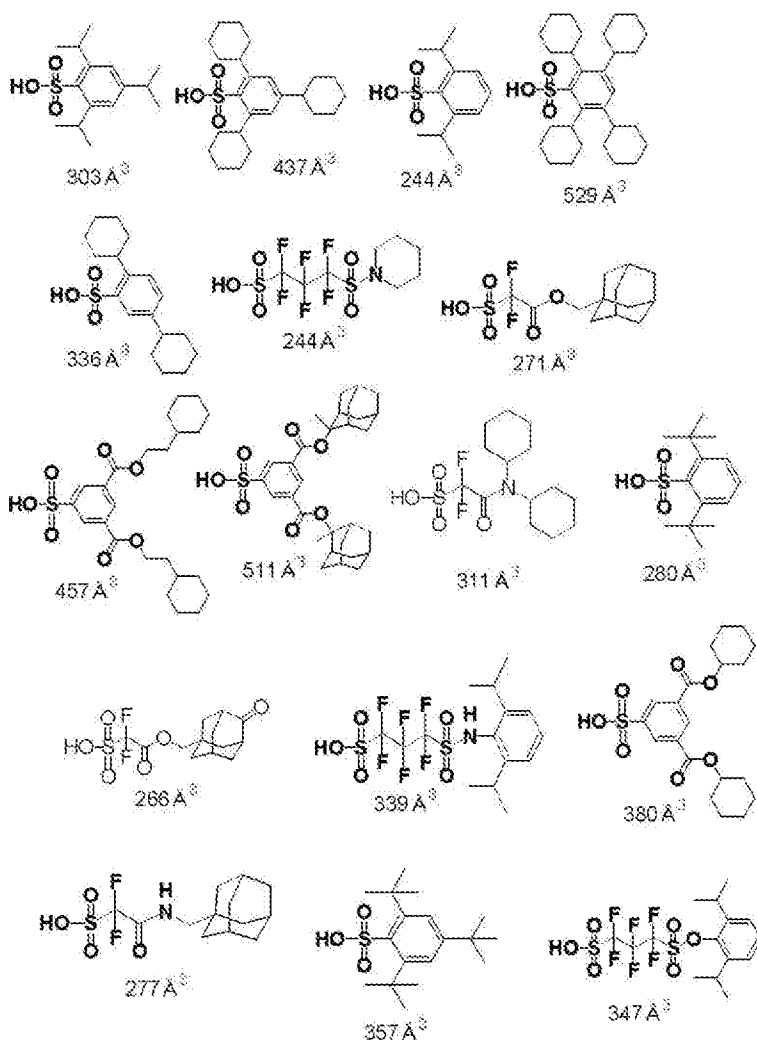
[0137] 以下に、光酸発生剤により発生する酸（アニオン部にプロトンが結合した酸）とその体積の具体例を示すが、本発明はこれに制限されるものではない。なお、下記例示中に示される体積は計算値（単位Å³）である。また、1 Åは 1×10^{-10} mである。

[0138] [化17]



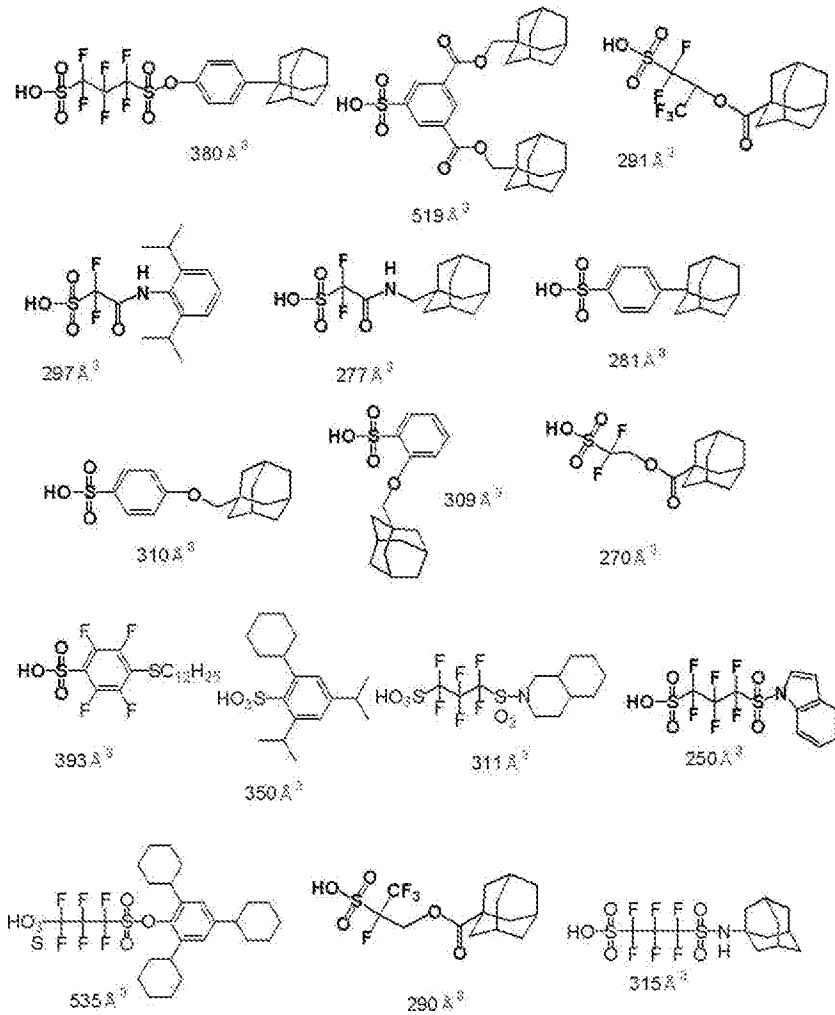
[0139]

[化18]



[0140]

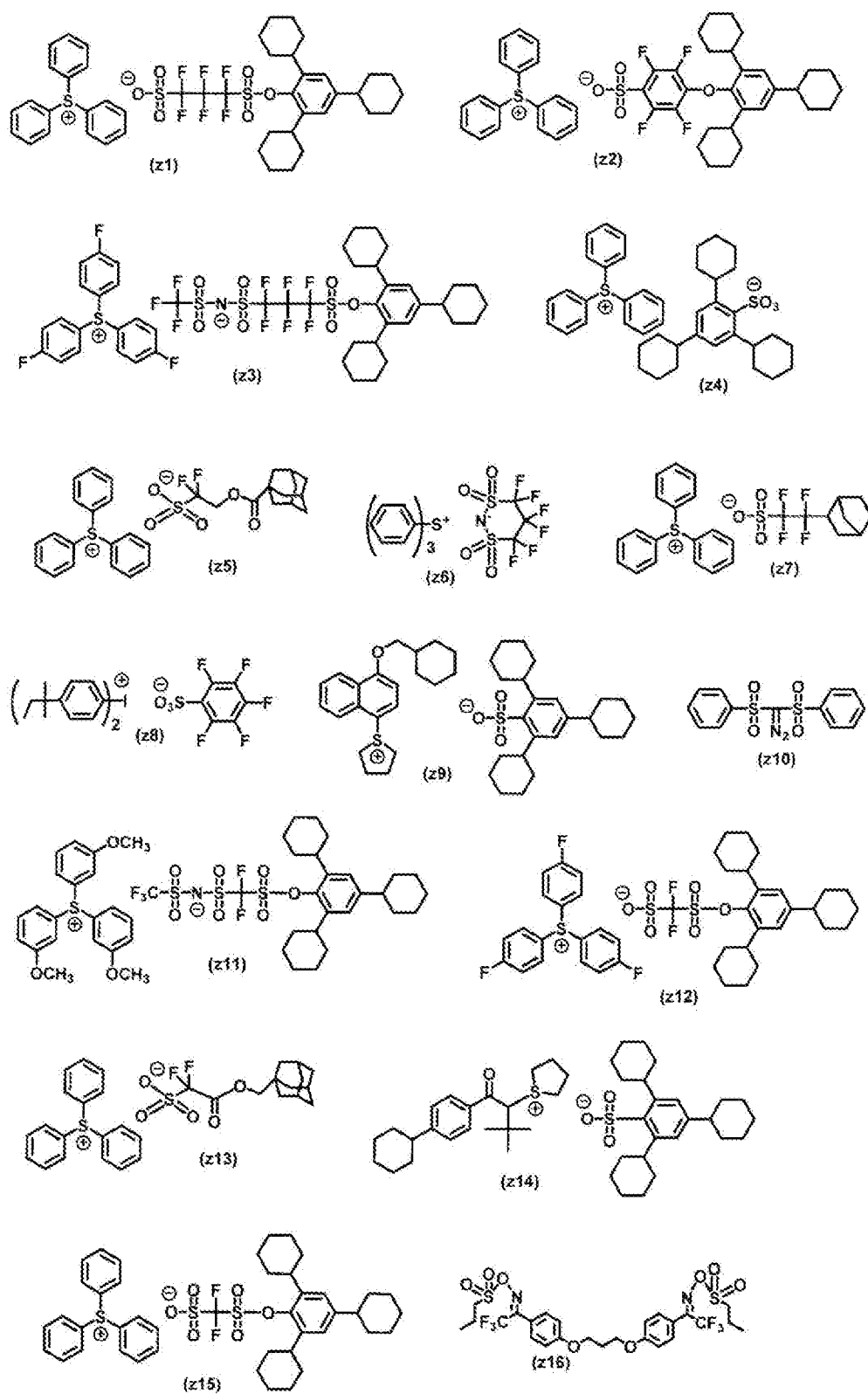
[化19]



[0141] 光酸発生剤としては、特開2014-41328号公報の段落[0368]～[0377]、及び特開2013-228681号公報の段落[0240]～[0262]（対応する米国特許出願公開第2015/004533号明細書の[0339]）が援用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

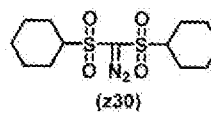
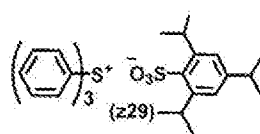
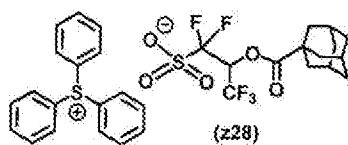
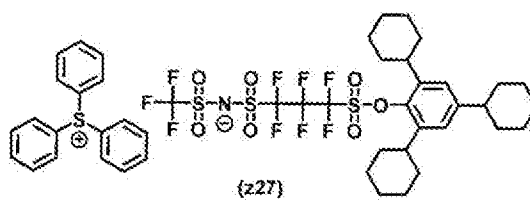
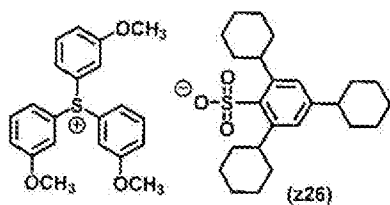
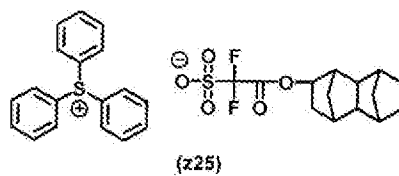
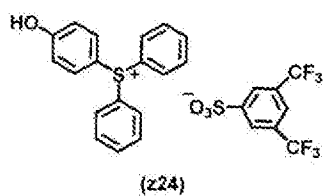
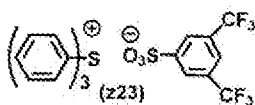
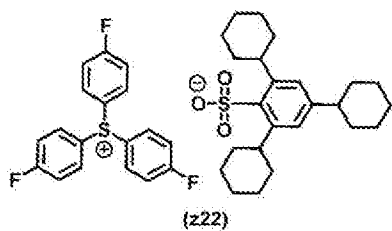
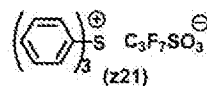
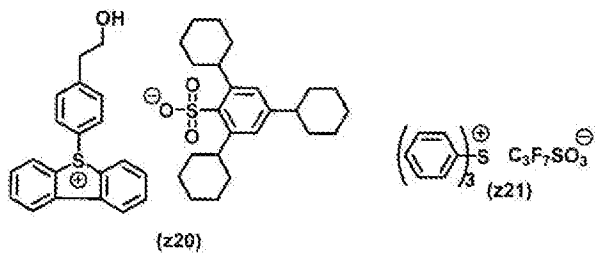
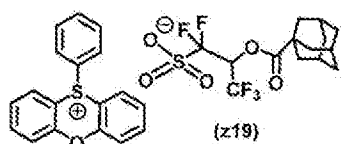
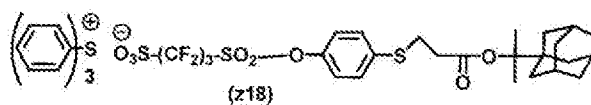
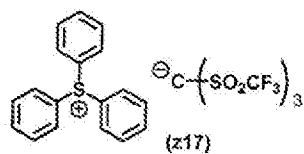
[0142]

[化20]



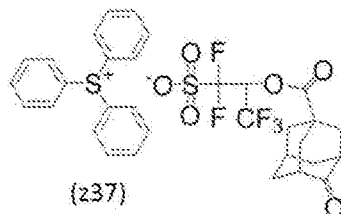
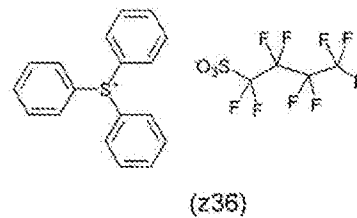
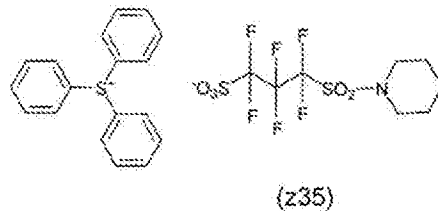
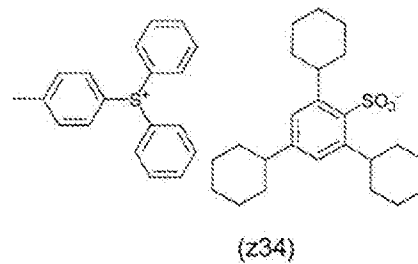
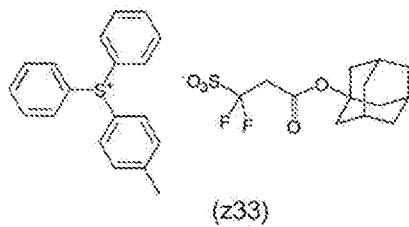
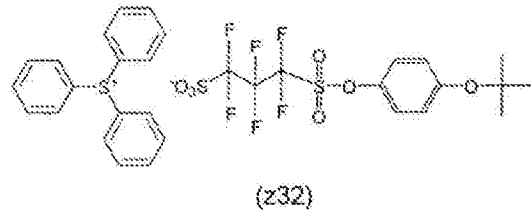
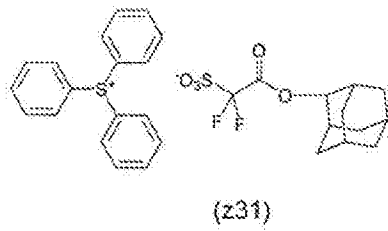
[0143]

[化21]



[0144]

[化22]



[0145] 光酸発生剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、光酸発生剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.1～50.0質量％が好ましく、5.0～40.0質量％がより好ましく、5.0～35.0質量％が更に好ましい。

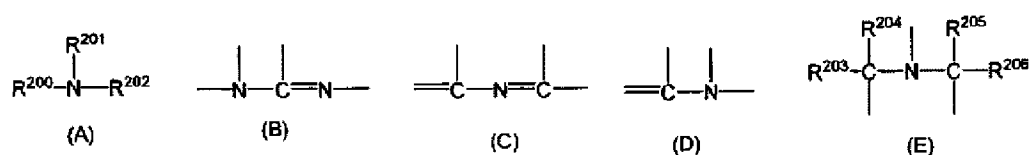
[0146] <酸拡散制御剤>

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含むことが好ましい。酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による

、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用する。例えば、塩基性化合物（D A）及び、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する化合物（D B）等を酸拡散制御剤として使用できる。

塩基性化合物（D A）としては、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物が好ましい。

[0147] [化23]



[0148] 一般式（A）中、 R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、又はアリール基（好ましくは炭素数6～20）を表す。 R^{201} と R^{202} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

一般式（E）中、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。

[0149] 一般式（A）及び（E）中のアルキル基は、置換基を有していても無置換であってもよい。

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

一般式（A）及び（E）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0150] 塩基性化合物（D A）としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、又はピペリジン等が好ましく、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリア

ルキルアミン構造、アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、又は、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアニリン誘導体等がより好ましい。

[0151] イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、及びベンズイミダゾール等が挙げられる。

ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、1、4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、及び1、8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。

オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としては、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、及び2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド等（具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（*t*-ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、及び2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等）が挙げられる。

オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、及びパーフロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。

トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（*n*-ブチル）アミン、及びトリ（*n*-オクチル）アミン等が挙げられる。

アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物としては、2，6-ジイソプロピルアニリン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、*N*，*N*-ジブチルアニリン、及び*N*，*N*-ジヘキシルアニリン等が挙げられる。

水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、及びトリ

ス（メトキシエトキシエチル）アミン等が挙げられる。

水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N，N－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等が挙げられる。

[0152] また、塩基性化合物（DA）としては、超有機塩基も使用できる。

超有機塩基としては、例えば、テトラメチルグアニジン及びポリグアニジン等のグアニジン塩基類（グアニジン及びグアニジン誘導体としてその置換体とポリグアニド類を含む。）、ジアザビシクロノネン（DBN）、ジアザビシクロウンデセン（DBU）、トリアザビシクロデセン（TBD）、N－メチルトリアザビシクロデセン（MTBD）等に代表されるアミジン系及びグアニジン系多窒素多複素環状化合物及びそれらのポリマー担持強塩基類、フォスファゼン（Schweisinger）塩基類、並びにプロアザフォスファトラン（Verkade）塩基類が挙げられる。

[0153] また、塩基性化合物（DA）としては、アミン化合物、及びアンモニウム塩化合物も使用できる。

[0154] アミン化合物としては、1級、2級、及び3級のアミン化合物が挙げられ、窒素原子に1つ以上のアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が結合しているアミン化合物が好ましく、なかでも、3級アミン化合物がより好ましい。

なお、アミン化合物が2級、又は3級アミン化合物である場合、アミン化合物中の窒素原子に結合する基としては、上述したアルキル基のほかに、例えば、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、及びアリール基（好ましくは炭素数6～12）等が挙げられる。

また、アミン化合物は、オキシアルキレン基を含んでいることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1以上が好ましく、3～9がより好ましく、4～6が更に好ましい。オキシアルキレン基のなかでもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、又はオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 若しくは $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0155] アンモニウム塩化合物としては、1級、2級、3級、及び4級のアンモニウム塩化合物が挙げられ、窒素原子に1つ以上のアルキル基が結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。

なお、アンモニウム塩化合物が2級、3級、又は4級アンモニウム塩化合物である場合、アンモニウム塩化合物中の窒素原子に結合する基としては、上述したアルキル基のほかに、例えば、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、及びアリール基（好ましくは炭素数6～12）等が挙げられる。

また、アンモニウム塩化合物は、オキシアルキレン基を含んでいることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1以上が好ましく、3～9がより好ましく、4～6が更に好ましい。オキシアルキレン基のなかでもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、又はオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0156] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、及びフォスフェート等が挙げられ、なかでも、ハロゲン原子、又はスルホネートが好ましい。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましい。

スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが好ましく、具体的には、炭素数1～20のアルキルスルホネート、及びアリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基、及び芳香環基等が挙げられる。アルキルスルホネートとしては、例えば、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、及びノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。また、アリ

ールスルホネートのアリール基としては、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及びアントラセン環基が挙げられる。ベンゼン環基、ナフタレン環基、及びアントラセン環基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれでもよい。）、又は炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。上記アルキル基、及び上記シクロアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

上記アルキル基、及び上記シクロアルキル基としては、更に他の置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、及びアシルオキシ基等が挙げられる。

[0157] また、塩基性化合物（DA）としては、フェノキシ基を有するアミン化合物、及びフェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物も使用できる。

[0158] フェノキシ基を有するアミン化合物、及びフェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、上述したアミン化合物又は上述したアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子とは反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。

フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、及びアリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5のいずれであってもよい。

[0159] フェノキシ基を有するアミン化合物及びフェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物は、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を含むことが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1以上が好ましく、3～9がより好ましく、4～6が更に好ましい。オキシアルキレン基のなかでもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、又はオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が

好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0160] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する 1 又は 2 級アミン及びハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、反応系に強塩基（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びテトラアルキルアンモニウム等）の水溶液を添加し、更に、有機溶剤（例えば、酢酸エチル及びクロロホルム等）で反応生成物を抽出することにより得られる。又は、1 又は 2 級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、反応系に強塩基の水溶液を添加し、更に、有機溶剤で反応生成物を抽出することにより得られる。

[0161] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する化合物（DB）（以下、「化合物（DB）」ともいう。）は、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0162] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基、又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0163] [化24]



[0164] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、1～3級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられる。

[0165] 化合物（DB）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンア

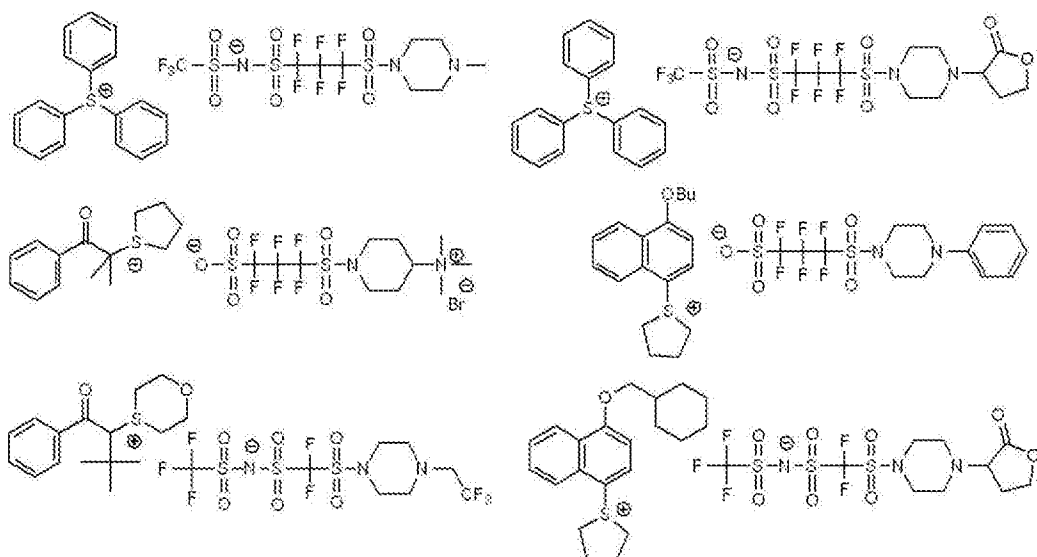
クセプター性が低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（DB）とプロトンからプロトン付加体が生成するとき、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認できる。

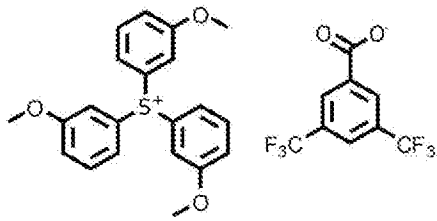
[0166] 化合物（ＤＢ）の具体例としては、例えば、特開２０１４－４１３２８号公報の段落〔０４２１〕～〔０４２８〕、及び特開２０１４－１３４６８６号公報の段落〔０１０８〕～〔０１１６〕に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

下記に、塩基性化合物（ＤＡ）及び化合物（ＤＢ）の具体例を示すが、本発明はこれに制限されるものではない。

[0167] [化25]



[0168]



[0171] 酸拡散制御剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0172] 本発明の組成物中、酸拡散制御剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.01～7.0質量%がより好ましい。

[0173] また、酸拡散制御剤としては、例えば、特開2013-11833号公報の段落[0140]～[0144]に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及び含窒素複素環化合物等）も使用できる。

[0174] <界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むことにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性に優れ、現像欠陥のより少ないレジストパターンを形成することが可能となる。

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301、及びEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431、及び4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、及びR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、及び106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミ

カル（株）製）；GF-300、及びGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイメケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、及びEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320、及びPF6520（OMNOVA社製）；KH-20（旭化成（株）製）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、及び222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として使用できる。

[0175] また、界面活性剤は、上記に示すような公知の界面活性剤の他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成できる。

また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0280]に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

[0176] これら界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0177] 本発明の組成物中、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量％が好ましく、0.0005～1.0質量％がより好ましい。

[0178] <疎水性樹脂>

本発明の組成物は、疎水性樹脂を含んでもよい。なお、疎水性樹脂は、樹脂（X）とは異なる樹脂である。

本発明の組成物が、疎水性樹脂を含む場合、感活性光線性又は感放射線性膜の表面における静的／動的な接触角を制御できる。これにより、現像特性の改善、アウトガスの抑制、液浸露光における液浸液追従性の向上、及び液浸欠陥の低減等が可能となる。

疎水性樹脂は、レジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

[0179] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“ケイ素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”からなる群から選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又はケイ素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又はケイ素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0180] 疎水性樹脂がフッ素原子を含む場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又はフッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

[0181] 疎水性樹脂は、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有することが好ましい。

（x）酸基

（y）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（以下、極性変換基ともいう。）

（z）酸の作用により分解する基

[0182] 酸基（x）としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）

メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及びトリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

酸基としては、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホンイミド基、又はビス（アルキルカルボニル）メチレン基が好ましい。

[0183] アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（ y ）としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基（ $-\text{COO}-$ ）、酸無水物基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ）、酸イミド基（ $-\text{NHCONH}-$ ）、カルボン酸チオエステル基（ $-\text{COS}-$ ）、炭酸エステル基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ）、硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_2\text{O}-$ ）、及びスルホン酸エステル基（ $-\text{SO}_2\text{O}-$ ）等が挙げられ、ラクトン基又はカルボン酸エステル基（ $-\text{COO}-$ ）が好ましい。

これらの基を含んだ繰り返し単位としては、例えば、樹脂の主鎖にこれらの基が直接結合している繰り返し単位であり、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる繰り返し単位等が挙げられる。この繰り返し単位は、これらの基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合していてもよい。又は、この繰り返し単位は、これらの基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

ラクトン基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（ X ）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

[0184] アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（ y ）を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対して、1～100モル%が好ましく、3～98モル%がより好ましく、5～95モル%が更に好ましい。

[0185] 疎水性樹脂における、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、樹脂（ X ）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、

フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰返し単位に対して、 $1 \sim 80$ モル%が好ましく、 $10 \sim 80$ モル%がより好ましく、 $20 \sim 60$ モル%が更に好ましい。

疎水性樹脂は、更に、上述した繰返し単位とは別の繰返し単位を有していてもよい。

[0186] フッ素原子を含む繰返し単位は、疎水性樹脂中の全繰返し単位に対して、 $10 \sim 100$ モル%が好ましく、 $30 \sim 100$ モル%がより好ましい。

また、ケイ素原子を含む繰返し単位は、疎水性樹脂中の全繰返し単位に対して、 $10 \sim 100$ モル%が好ましく、 $20 \sim 100$ モル%がより好ましい。

[0187] 一方、特に疎水性樹脂が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂が、フッ素原子及びケイ素原子を実質的に含まない形態も好ましい。また、疎水性樹脂は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

[0188] 疎水性樹脂の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、 $1,000 \sim 100,000$ が好ましく、 $1,000 \sim 50,000$ がより好ましい。

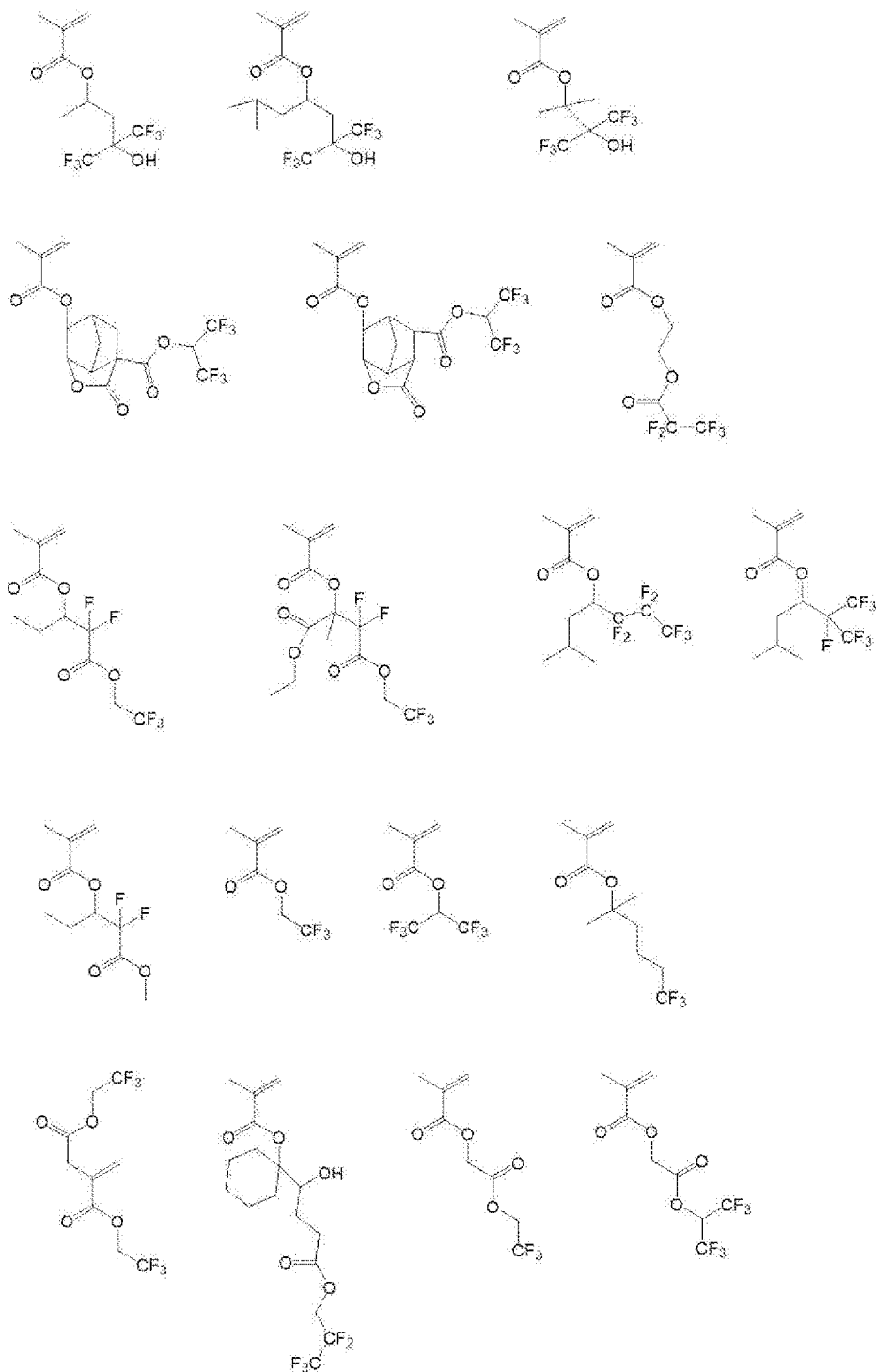
[0189] 疎水性樹脂に含まれる残存モノマー及び／又はオリゴマー成分の合計含有量は、 $0.01 \sim 5$ 質量%が好ましく、 $0.01 \sim 3$ 質量%がより好ましい。また、分散度（ M_w/M_n ）は、 $1 \sim 5$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \sim 3$ の範囲である。

[0190] 疎水性樹脂としては、公知の樹脂を、単独又はそれらの混合物として適宜に選択して使用できる。例えば、米国特許出願公開第2015/0168830A1号明細書の段落[0451]～[0704]、及び、米国特許出願公開第2016/0274458A1号明細書の段落[0340]～[0356]に開示された公知の樹脂を疎水性樹脂（E）として好適に使用できる。また、米国特許出願公開第2016/0237190A1号明細書の段落

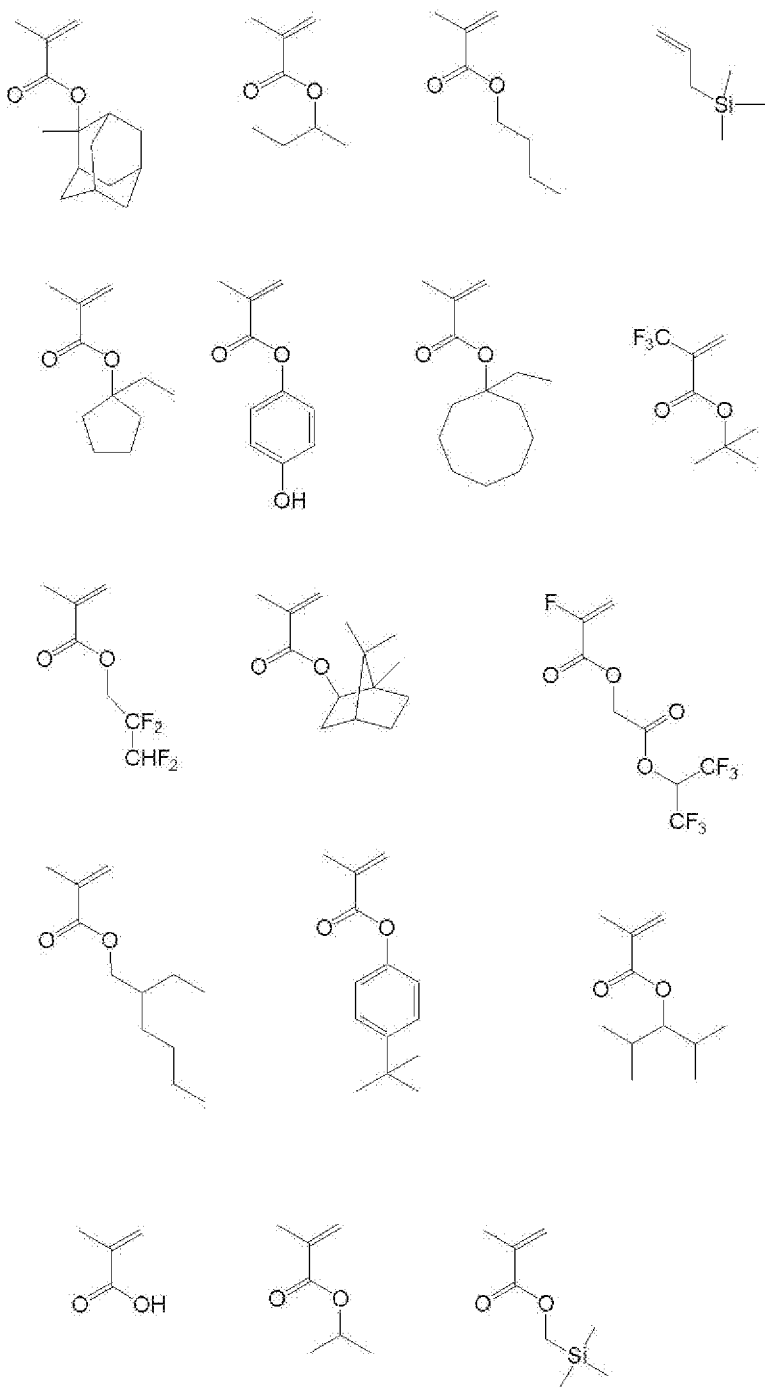
[0177] ~ [0258] に開示された繰り返し単位も、疎水性樹脂（E）を構成する繰り返し単位として好ましい。

[0191] 疎水性樹脂を構成する繰り返し単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

[0192] [化29]



[0193] [化30]



[0194] 疎水性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

表面エネルギーが異なる2種以上の疎水性樹脂を混合して使用することが、液浸露光における液浸液追従性と現像特性の両立の観点から好ましい。

組成物中、疎水性樹脂の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組

成物中の全固形分に対し、0.01～10.0質量%が好ましく、0.05～8.0質量%がより好ましい。

[0195] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤は、下記成分（M1）及び下記成分（M2）のいずれか一方を少なくとも含むことが好ましく、なかでも、下記成分（M1）を含むことがより好ましい。

溶剤が下記成分（M1）を含む場合、溶剤は、実質的に成分（M1）のみからなるか、又は、成分（M1）及び成分（M2）を少なくとも含む混合溶剤であることが好ましい。

[0196] 以下に、成分（M1）及び成分（M2）を示す。

成分（M1）：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

成分（M2）：下記成分（M2-1）から選ばれる溶剤か、又は、下記成分（M2-2）から選ばれる溶剤

成分（M2-1）：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、酪酸ブチル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、又はアルキレンカーボネート

成分（M2-2）：引火点（以下、 f_p ともいう）が37℃以上である溶剤

[0197] 上記溶剤と上述した樹脂（X）とを組み合わせると、組成物の塗布性が向上し、且つ、現像欠陥数の少ないパターンが得られる。その理由は必ずしも明らかではないが、上記溶剤は、上述した樹脂（X）の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、レジスト膜の膜厚のムラ及びスピコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると考えられる。

[0198] 上記成分（M1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからな

る群より選択される少なくとも1種が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）がより好ましい。

[0199] 上記成分（M2-1）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、又はプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、又は酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP）、又は3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP）が好ましい。

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、又はメチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、又はシクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0200] 上記成分（M2-1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 γ -ブチロラクトン、又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0201] 上記成分 (M2-2) としては、具体的に、プロピレングリコールモノメチルエーテル (f p : 47℃)、乳酸エチル (f p : 53℃)、3-エトキシプロピオン酸エチル (f p : 49℃)、メチルアミルケトン (f p : 42℃)、シクロヘキサノン (f p : 44℃)、酢酸ペンチル (f p : 45℃)、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (f p : 45℃)、 γ -ブチロラクトン (f p : 101℃)、又はプロピレンカーボネート (f p : 132℃) が挙げられる。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンが好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル、又は乳酸エチルがより好ましい。

なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

[0202] 成分 (M1) と成分 (M2) との混合比 (質量比 : M1/M2) は、現像欠陥数がより減少する点で、100/0~15/85が好ましく、100/0~40/60がより好ましく、100/0~60/40が更に好ましい。

[0203] また、溶剤は、上記成分 (M1) 及び成分 (M2) 以外に更に他の溶剤を含んでいてもよい。この場合、成分 (M1) 及び (M2) 以外の他の溶剤の含有量は、溶剤全質量に対して、5~30質量%であることが好ましい。

[0204] 他の溶剤としては、例えば、炭素数が7以上 (7~14が好ましく、7~12がより好ましく、7~10が更に好ましい)、且つ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤が挙げられる。なおここでいう、炭素数が7以上、且つ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤には、上述した成分 (M2) に該当する溶剤は含まれない。

[0205] 炭素数が7以上、且つ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘブチル、又はブタン酸ブチル等が好ましく、酢酸イソアミルが好ましい。

[0206] <その他の添加剤>

本発明の組成物は、溶解阻止化合物（酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する化合物であり、分子量3000以下が好ましい。））、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、又はカルボキシ基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0207] <調製方法>

本発明の組成物中、固形分濃度は、塗布性がより優れる点で、0.5～30質量%が好ましく、1.0～20.0質量%がより好ましく、1.0～10.0質量%が更に好ましい。固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の質量の質量百分率である。

[0208] なお、本発明の組成物からなるレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性膜）の膜厚は、解像力向上の観点から、一般的には200nm以下であり、100nm以下が好ましい。例えば線幅20nm以下の1：1ラインアンドスペースパターンを解像させるためには、形成されるレジスト膜の膜厚は90nm以下であることが好ましい。膜厚が90nm以下であれば、後述する現像工程を適用した際に、パターン倒れがより起こりにくくなり、より優れた解像性能が得られる。

膜厚の範囲としては、EUV露光又は電子線による露光の場合、なかでも、15～60nmが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性又は製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

[0209] 本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、これをフィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下が好ましく、0.05μm以下がより好ましく、0.03μm以下が更に好ましい。このフィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例え

ば日本国特許出願公開第2002-62667号明細書（特開2002-62667）に開示されるように、循環的な濾過を行ってもよく、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ってもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理等を行ってもよい。

[0210] ＜用途＞

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明の組成物は、IC（Integrated Circuit）等の半導体製造工程、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、その他のフォトファブ리케이션工程、又は平版印刷版、若しくは酸硬化性組成物の製造に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。本発明において形成されるパターンは、エッチング工程、イオンインプランテーション工程、バンプ電極形成工程、再配線形成工程、及びMEMS（Micro Electro Mechanical Systems）等において使用できる。

[0211] 〔パターン形成方法〕

本発明は上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成方法にも関する。以下、本発明のパターン形成方法について説明する。また、パターン形成方法の説明と併せて、本発明のレジスト膜についても説明する。

[0212] 本発明のパターン形成方法は、

（i）上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によってレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性膜）を支持体上に形成する工程（レジスト膜形成工程）、

（i i）上記レジスト膜を露光する（活性光線又は放射線を照射する）工程（露光工程）、及び、

（i i i）上記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程（現像工程）、

を有する。

[0213] 本発明のパターン形成方法は、上記（i）～（i i i）の工程を含んでいれば特に限定されず、更に下記の工程を有していてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（i i）露光工程における露光方法が、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、（i i）露光工程の前に、（i v）前加熱（P B : PreBake）工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、（i i）露光工程の後、かつ、（i i i）現像工程の前に、（v）露光後加熱（P E B : Post Exposure Bake）工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、（i i）露光工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（i v）前加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（v）露光後加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

[0214] 本発明のパターン形成方法において、上述した（i）成膜工程、（i i）露光工程、及び（i i i）現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

また、必要に応じて、レジスト膜と支持体との間にレジスト下層膜（例えば、S O G（Spin On Glass）、S O C（Spin On Carbon）、及び、反射防止膜）を形成してもよい。レジスト下層膜を構成する材料としては、公知の有機系又は無機系の材料を適宜用いることができる。

レジスト膜の上層に、保護膜（トップコート）を形成してもよい。保護膜としては、公知の材料を適宜用いることができる。例えば、米国特許出願公開第2007/0178407号明細書、米国特許出願公開第2008/0085466号明細書、米国特許出願公開第2007/0275326号明細書、米国特許出願公開第2016/0299432号明細書、米国特許出

願公開第2013/0244438号明細書、国際特許出願公開第2016/157988A号明細書に開示された保護膜形成用組成物を好適に使用できる。保護膜形成用組成物としては、上述した酸拡散制御剤を含むものが好ましい。

保護膜の膜厚は、10～200nmが好ましく、20～100nmがより好ましく、40～80nmが更に好ましい。

[0215] 支持体は、特に限定されるものではなく、IC等の半導体の製造工程、又は液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造工程のほか、その他のフォトリソグラフィ工程等で一般的に用いられる基板を用いることができる。支持体の具体例としては、シリコン、SiO₂、及びSiN等の無機基板等が挙げられる。

[0216] 加熱温度は、(iv)前加熱工程及び(v)露光後加熱工程のいずれにおいても、80～150℃が好ましく、80～140℃がより好ましく、80～130℃が更に好ましい。

加熱時間は、(iv)前加熱工程及び(v)露光後加熱工程のいずれにおいても、30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

加熱は、露光装置及び現像装置に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0217] 露光工程に用いられる光源波長に制限はないが、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光(EUV)、X線、及び電子線等が挙げられる。これらのなかでも遠紫外光が好ましく、その波長は250nm以下が好ましく、220nm以下がより好ましく、1～200nmが更に好ましい。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、EUV(13nm)、又は電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、EUV又は電子線がより好ましい。

[0218] (i i i) 現像工程においては、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含む現像液（以下、有機系現像液ともいう）であってもよい。

[0219] アルカリ現像液に含まれるアルカリ成分としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩が用いられる。これ以外にも、無機アルカリ、1～3級アミン、アルコールアミン、及び環状アミン等のアルカリ成分を含むアルカリ水溶液も使用可能である。

更に、上記アルカリ現像液は、アルコール類、及び／又は界面活性剤を適当量含んでいてもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量％である。アルカリ現像液のpHは、通常10～15である。

アルカリ現像液を用いて現像を行う時間は、通常10～300秒である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度、pH、及び現像時間は、形成するパターンに応じて、適宜調整できる。

[0220] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含む現像液であるのが好ましい。

[0221] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、及びプロピレンカーボネート等が挙げられる。

[0222] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3

ーエトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及びプロピオン酸ブチル等が挙げられる。

[0223] アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤としては、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落[0715]～[0718]に開示された溶剤を使用できる。

[0224] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含まないことが特に好ましい。

有機系現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましく、90～100質量%が更に好ましく、95～100質量%が特に好ましい。

[0225] 有機系現像液は、必要に応じて公知の界面活性剤を適量含んでもよい。

[0226] 界面活性剤の含有量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%であり、0.005～2質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

[0227] 有機系現像液は、上述した酸拡散制御剤を含んでもよい。

[0228] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、又は一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0229] アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）、及び有機

溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）を組み合わせてもよい。これにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、より微細なパターンを形成できる。

[0230] (i i i) 現像工程の後に、リンス液を用いて洗浄する工程（リンス工程）を含むことが好ましい。

[0231] アルカリ現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、例えば純水を使用できる。純水は、界面活性剤を適量含んでいてもよい。この場合、現像工程又はリンス工程の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を追加してもよい。更に、リンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行ってもよい。

[0232] 有機溶剤を含む現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含むリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものが挙げられる。

この場合のリンス工程に用いるリンス液としては、1価アルコールを含むリンス液がより好ましい。

[0233] リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の1価アルコールが挙げられる。具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサ

ノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、及びメチルイソブチルカルビノールが挙げられる。炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、及びメチルイソブチルカルビノール等が挙げられる。

[0234] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合して使用してもよい。

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。含水率を10質量%以下とすることで、良好な現像特性が得られる。

[0235] リンス液は、界面活性剤を適量含んでもよい。

リンス工程においては、有機系現像液を用いる現像を行った基板を、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、又は基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。なかでも、回転塗布法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2,000～4,000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。この加熱工程によりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程において、加熱温度は通常40～160℃であり、70～95℃が好ましく、加熱時間は通常10秒～3分であり、30～90秒が好ましい。

[0236] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、又はトップコート形成用組成物等）は、金属成分、異性体、及び残存モノマー等の不純物を含まないことが好ましい。上記の各種材料に含まれるこれらの不純物の含有量としては、1ppm

以下が好ましく、100 p p t 以下がより好ましく、10 p p t 以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

[0237] 上記各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ10 nm 以下が好ましく、5 nm 以下がより好ましく、3 nm 以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。フィルターとしては、日本国特許出願公開第2016-201426号明細書（特開2016-201426）に開示されるような溶出物が低減されたものが好ましい。

フィルター濾過のほか、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル若しくはゼオライト等の無機系吸着材、又は活性炭等の有機系吸着材を使用できる。金属吸着剤としては、例えば、日本国特許出願公開第2016-206500号明細書（特開2016-206500）に開示されるものが挙げられる。

また、上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、又は装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法が挙げられる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

[0238] 上記の各種材料は、不純物の混入を防止するために、米国特許出願公開第2015/0227049号明細書、日本国特許出願公開第2015-123351号明細書（特開2015-123351）等に記載された容器に保存されることが好ましい。

[0239] 本発明のパターン形成方法により形成されるパターンに、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、米国特許出願公開第2015/0104957号明細書に開示された、水素を含むガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、日本国特許出願公開第2004-235468号明細書（特開2004-235468）、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、Proc. of SPIE Vol. 8328 8328ON-1 “EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement” に記載されるような公知の方法を適用してもよい。

また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば日本国特許出願公開第1991-270227号明細書（特開平3-270227）及び米国特許出願公開第2013/0209941号明細書に開示されたスペースプロセスの芯材（Core）として使用できる。

[0240] 〔電子デバイスの製造方法〕

また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。本発明の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイスは、電気電子機器（例えば、家電、OA（Office Automation）関連機器、メディア関連機器、光学用機器、及び通信機器等）に、好適に搭載される。

[0241] 〔樹脂〕

また、本発明は、上記した組成物に用い得る樹脂にも関する。

上記樹脂は、酸の作用により極性が増大する樹脂であって、上述した一般

式（B－1）で表される繰り返し単位を含み、且つ、上記一般式（B－1）で表される繰り返し単位の含有量が、上記樹脂中の全繰り返し単位に対して5～70質量％である。

上記樹脂は、上述した樹脂（X）に該当する。樹脂（X）の好適態様についても、上述のとおりである。

実施例

[0242] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

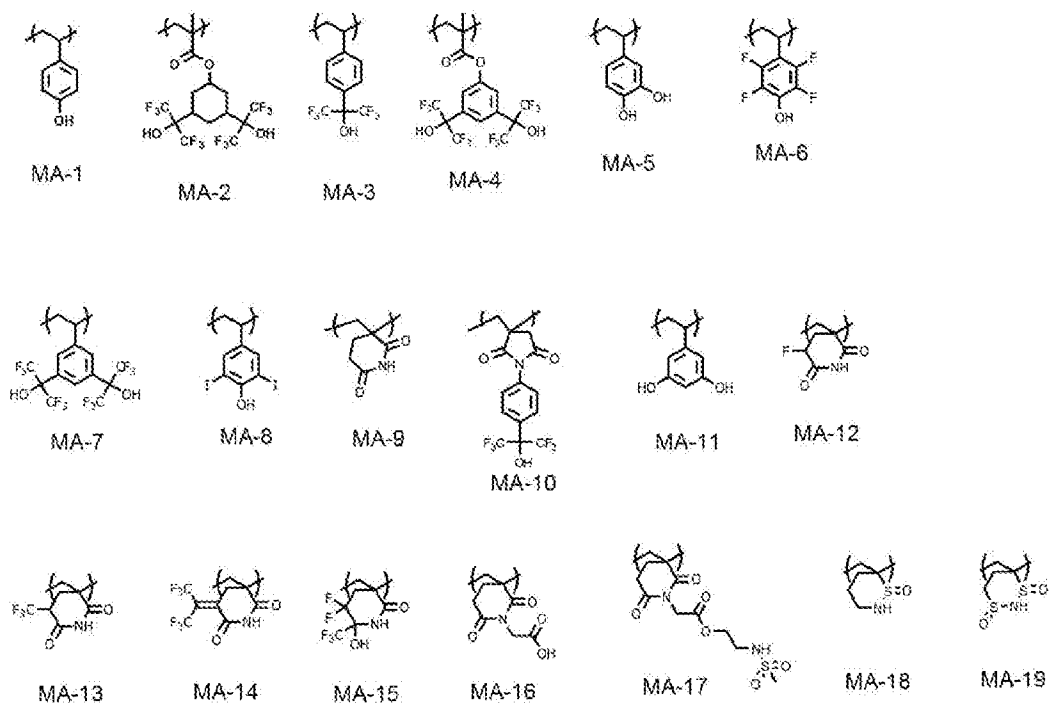
[0243] 〔樹脂〕

以下に、表1に示される樹脂P－1～P－42中の各繰り返し単位を示す。

なお、下記に示す各繰り返し単位において、MA－9、MA－10、MA－12～MA－19、MB－9、MB－10、MC－2、及びMC－5が、一般式（B－1）で表される繰り返し単位に該当する。

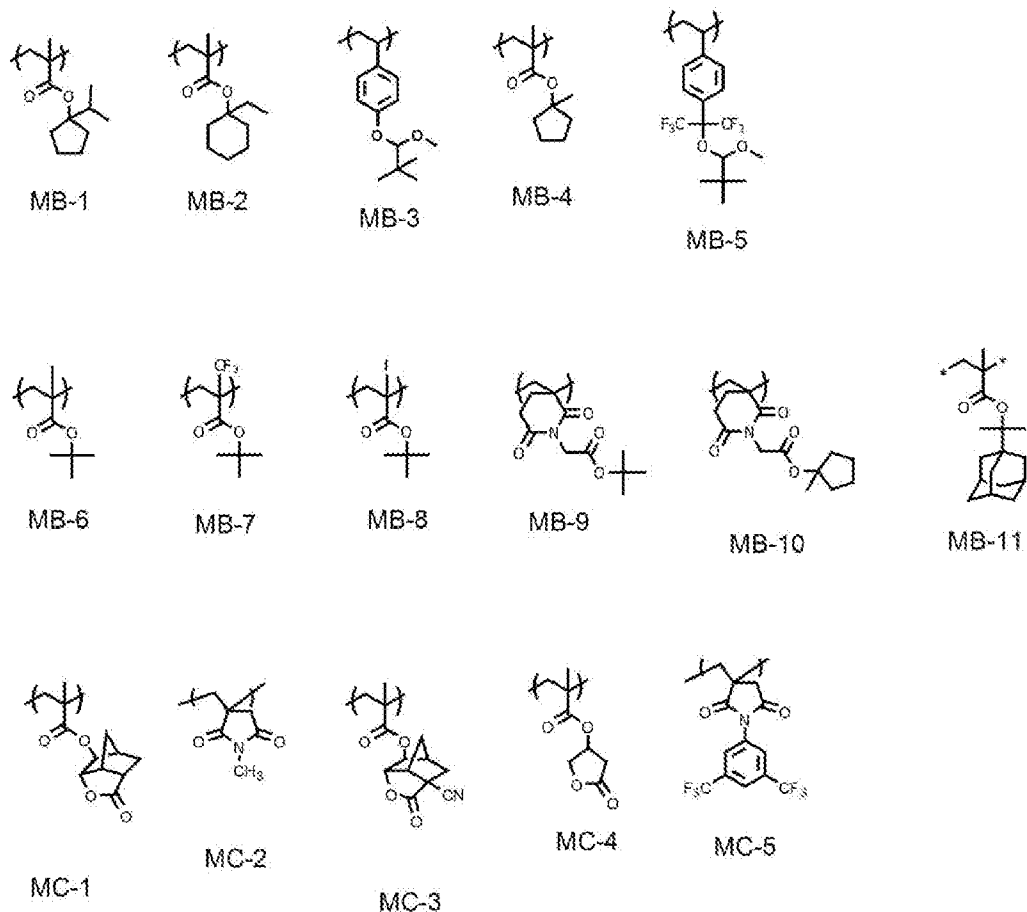
[0244]

[化31]



[0245]

[化32]



[0246] ＜合成例：一般式（B-1）で表される繰り返し単位の原料モノマー＞

上記繰り返し単位のうち、一般式（B-1）で表される繰り返し単位の原料となるモノマーの合成例を示す。なお、以下では、上述するMA-9、MA-10、MA-12～MA-19、MB-9、MB-10、MC-2、及びMC-5で表される繰り返し単位のうち、MA-9、MC-5、MC-2、MA-10、及びMB-9の原料となるモノマーの合成例を一例として示す。他の繰り返し単位の原料となるモノマーについても、下記合成例に準じて合成することができる。

[0247] ＜合成例1：モノマーMA-9の合成＞

窒素気流下、2-メチレングルタロニトリル（東京化成（株）社製、14.5 g）、酢酸（60 mL）、濃硫酸（16.8 g）、及び重合禁止剤BHT（dibutylhydroxytoluene）、0.075 g）を3つ口フラスコに入れ、

攪拌した。次に、上記3つ口フラスコ内に水3 mL及び酢酸12 mLを加え、75℃で7時間加熱攪拌した。得られた反応液を、水酸化ナトリウム水溶液(3 g/120 mL)中に滴下し、水酸化ナトリウム水溶液と重層水を用いてpH5の溶液とした。次いで、得られた上記溶液に酢酸エチル300 mLを加えて分液操作を行い、水洗浄を行った後、有機層を硫酸ナトリウムで脱水処理した。硫酸ナトリウムをフィルターろ過し、酢酸エチルを減圧留去した。系中から酢酸を除去するために、トルエン200 mLを加え、減圧濃縮した。得られた濃縮物にジイソプロピルエーテルを加えることで、結晶が析出した。析出した白色結晶をろ過し、乾燥することでMA-9(5.1 g)を得た。

[0248] <合成例2：モノマーMC-5の合成>

窒素気流下、3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン(東京化成(株)社製、100 g)、THF(tetrahydrofuran)320 mLを3つ口フラスコに入れ攪拌した。次に、上記3つ口フラスコ内にイタコン酸(51.2 g)を分割添加し、2時間攪拌を続けた。得られた反応液を減圧濃縮した後、得られた濃縮物にヘキサンを加え、フィルターろ過した。ろ液を減圧濃縮した後、得られた結晶をヘキサンで洗浄し、MC-5a(30.0 g)を得た。

MC-5a(20 g)、酢酸ナトリウム(1.3 g)、及び無水酢酸(12.9 g)を3つ口フラスコに入れ、攪拌しながら85℃で1時間反応させた。次いで、得られた反応液を室温まで冷却し、冷却後の反応液に水(80 mL)及び酢酸エチル(80 mL)を加え、分液操作を行い、有機層を抽出した。抽出した有機層を、重層水及び飽和食塩水で各3回ずつ洗浄した後、洗浄後の有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。フィルターろ過後、有機層を減圧濃縮し、シリカゲルカラム(酢酸エチル/ヘキサン)で精製した。上記手順により、5.5 gの結晶(MC-5)を得た。

[0249] <合成例3：モノマーMC-2の合成>

上記合成例2において、3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリンを

メチルアミン（東京化成（株）社製、2 mol/L THF 溶液）にかえた以外は同様の操作で MC-2 を得た。

[0250] <合成例 4：モノマー MA-10 の合成>

上記合成例 2 において、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）アニリンを 4-（ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル）アニリン（東京化成（株）社製、Fluorochem Ltd. 製）にかえた以外は同様の操作で MA-10 を得た。

[0251] <合成例 5：モノマー MB-9>

合成例 1 で得られたモノマー MA-9（5.0 g）、ブromo酢酸 tert-ブチル（7.8 g）、炭酸カリウム（6.9 g）、及びアセトン（75 mL）を 3 口フラスコに入れ、室温下で攪拌した。5 時間攪拌を続けた後、反応液に酢酸エチルと水を加え、分液操作を実施した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。フィルターろ過後、有機層を減圧濃縮し 7.2 g の結晶（MB-9）を得た。

[0252] 上記モノマーを用いて、表 1 に示す樹脂 P-1～P-42 を合成した。以下に、樹脂 P-1 の合成方法を一例として示す。

[0253] <合成例 P：樹脂 P-1 の合成>

樹脂 P-1 の各繰り返し単位（MA-2/MB-6/MC-5/MC-3）に相当するモノマーを、左から順に 15.2 g、11.5 g、7.6 g、3.8 g と、重合開始剤 V-601（和光純薬工業（株）製）（1.72 g）と、をシクロヘキサノン（54.6 g）に溶解させた。このように得られた溶液を、モノマー溶液とした。

シクロヘキサノン（23.4 g）を入れた反応容器中に、窒素ガス雰囲気下で、4 時間かけて上記モノマー溶液を滴下した。なお、上記モノマー溶液の滴下の際には、反応容器内の温度が 85℃となるように調整した。次いで、得られた反応溶液を、更に反応容器中で 85℃で 2 時間攪拌した後、これを室温になるまで放冷した。

放冷後の反応溶液を、メタノール及び水の混合液（メタノール/水 = 5/

5（質量比））に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取した。得られた粉体を乾燥し、樹脂P-1（19.8g）を得た。

NMR（核磁気共鳴）法から求めた繰返し単位の組成比（質量比）は40／30／20／10であった。また、GPC（Gel Permeation Chromatography）（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した樹脂P-1の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で6500であり、分散度（ M_w/M_n ）は1.6であった。

[0254] <合成例：樹脂P-2～P-42の合成>

その他の樹脂についても、樹脂P-1と同様の手順、又は既知の手順で合成した。

[0255] 下記表1に、各樹脂の組成比（質量比）、重量平均分子量（ M_w ）、分散度（ M_w/M_n ）を示す。組成比は、各繰返し単位の左から順に対応する。

[0256]

[表1]

表1

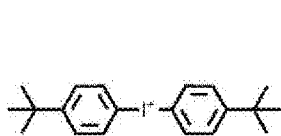
樹脂	組成比(質量比)	重量平均分子量(Mw)	分散度(Mw/Mn)	フッ素原子又は 30フ素原子含有 量(質量%)
P-1	MA-2/MB-6/MC-5/MC-3=40/30/20/10	6,500	1.6	22%
P-2	MA-2/MB-3/MC-2/MC-3=40/20/20/20	5,000	1.5	18%
P-3	MA-2/MB-3/MC-5/MC-3=40/20/20/20	5,500	1.4	25%
P-4	MA-2/MB-4/MC-2=40/40/20	5,000	1.5	18%
P-5	MA-10/MB-6/MC-3=40/30/30	5,300	1.5	13%
P-6	MA-3/MB-4/MC-2=50/30/20	6,000	1.6	21%
P-7	MA-5/MB-4/MC-5=40/40/20	5,500	1.4	7%
P-8	MA-4/MB-6/MC-5=35/45/20	6,000	1.6	23%
P-9	MA-6/MB-1/MC-2=30/50/20	7,000	1.5	12%
P-10	MA-7/MB-5/MC-5=50/40/10	28,500	1.4	42%
P-11	MA-8/MB-2/MC-5=30/40/30	5,500	1.5	31%
P-12	MA-9/MB-6/MC-5=50/40/10	5,800	1.7	4%
P-13	MA-9/MB-4/MC-5=40/40/20	6,000	1.5	7%
P-14	MA-10/MB-6/MC-1=50/40/10	5,000	1.6	16%
P-15	MA-10/MB-4/MC-5=30/50/20	5,500	1.6	17%
P-16	MA-1/MB-7/MC-2=40/50/10	6,000	1.7	15%
P-17	MA-3/MB-8/MC-2=40/50/10	5,000	1.6	42%
P-18	MA-2/MB-6/MC-5/MC-4=40/30/20/10	6,500	1.6	25%
P-19	MA-2/MB-6/MC-5=40/40/20	6,000	1.6	25%
P-20	MA-2/MB-6/MC-5=40/40/20	4,000	1.6	25%
P-21	MA-1/MB-6/MC-2=40/40/20	5,500	1.7	0
P-22	MA-2/MB-3=60/40	5,500	1.6	27%
P-23	MA-1/MB-3=55/45	5,300	1.6	0
P-24	MA-2/MB-3/MC-2=15/10/75	6,500	1.7	7%
P-25	MA-2/MB-6/MC-5=45/52/3	5,000	1.8	22%
P-26	MA-9/MB-1/MC-4=40/30/30	6,000	1.6	—
P-27	MA-2/MA-9/MB-6/MC-2=30/10/40/20	6,500	1.7	—
P-28	MA-2/MB-6/MC-5=40/40/20	3,000	1.6	25%
P-29	MA-7/MB-5/MC-5=50/40/10	21,000	1.4	42%
P-30	MA-2/MB-6/MC-5=35/30/35	5,700	1.6	28%
P-31	MA-11/MB-4/MC-5=40/40/20	5,300	1.5	7%
P-32	MA-12/MB-6/MC-5=50/40/10	5,800	1.7	10%
P-33	MA-13/MB-6/MC-5=50/40/10	6,000	1.8	18%
P-34	MA-14/MB-6/MC-5=50/40/10	5,500	1.6	24%
P-35	MA-15/MB-6/MC-5=50/40/10	6,000	1.7	24%
P-36	MA-2/MB-9/MC-3=40/40/20	5,700	1.7	18%
P-37	MA-2/MB-10/MC-3=40/40/20	5,500	1.7	18%
P-38	MA-16/MB-6/MC-5=50/40/10	6,000	1.8	4%
P-39	MA-17/MB-6/MC-5=50/40/10	5,400	1.7	4%
P-40	MA-9/MB-11/MC-5=50/40/10	5,500	1.7	4%
P-41	MA-18/MB-6/MC-5=50/40/10	6,200	1.8	4%
P-42	MA-19/MB-6/MC-5=50/40/10	6,100	1.9	4%

[0257] [光酸発生剤]

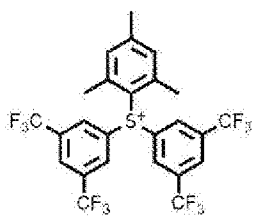
表2に示される光酸発生剤の構造を以下に示す。なお、以下においては、光酸発生剤のカチオン部とアニオン部をそれぞれ個別に示す。

(光酸発生剤のカチオン部)

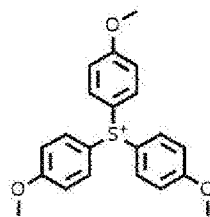
[0258] [化33]



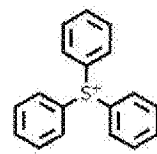
PC-1



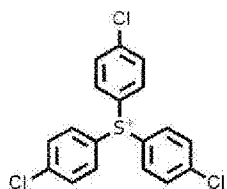
PC-2



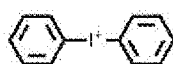
PC-3



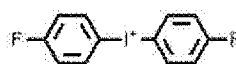
PC-4



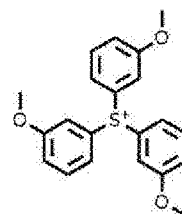
PC-5



PC-6



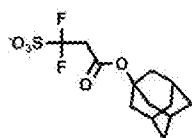
PC-7



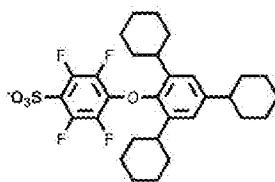
PC-8

[0259] (光酸発生剤のアニオン部)

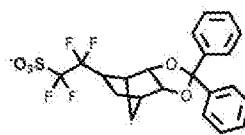
[0260] [化34]



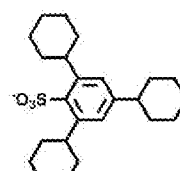
PA-1



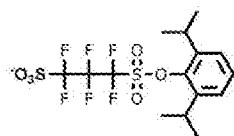
PA-2



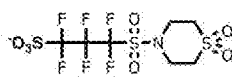
PA-3



PA-4



PA-5



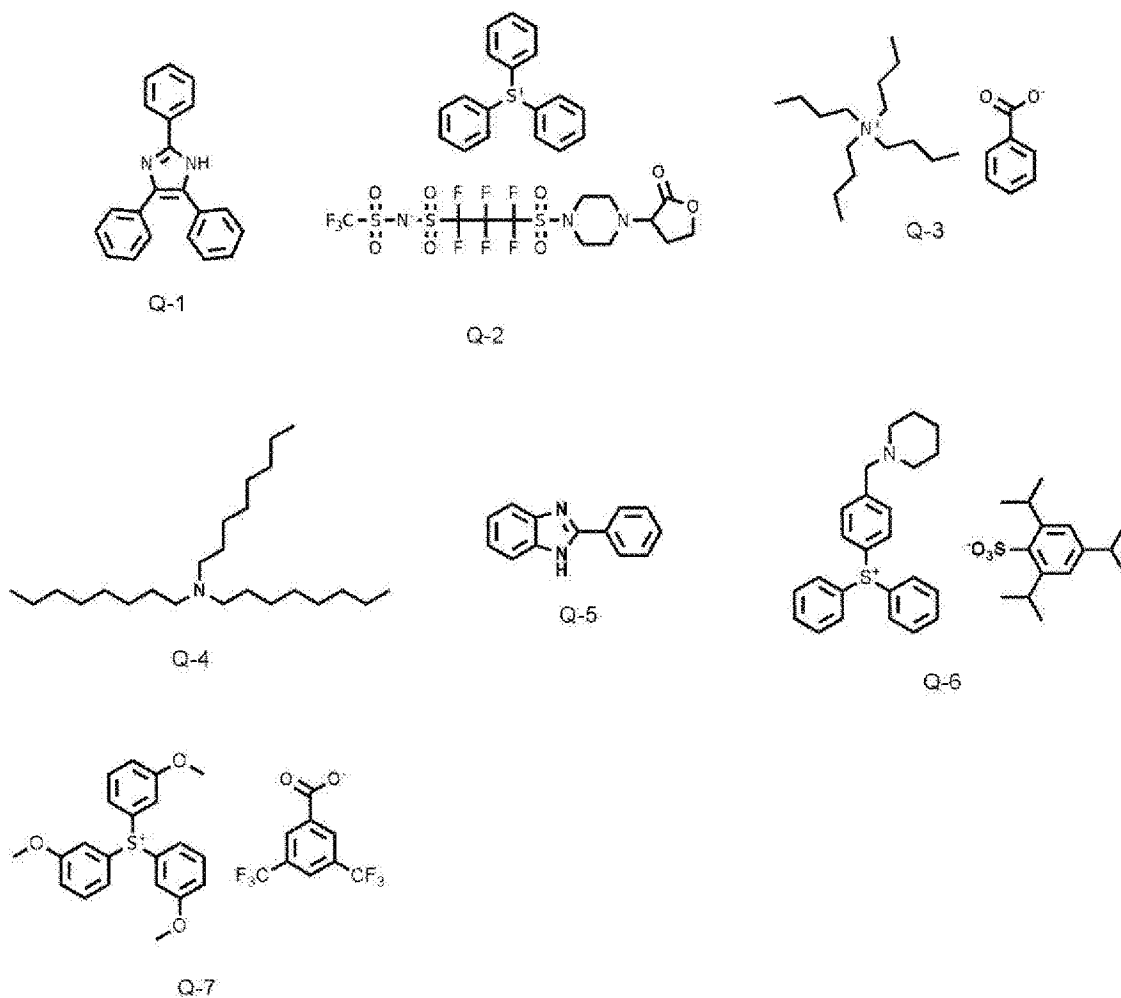
PA-6

[0261] [酸拡散制御剤]

表 2 に示される酸拡散制御剤の構造を以下に示す。

[0262]

[化35]



[0263] [界面活性剤]

表 2 に示される界面活性剤を以下に示す。

W-1 : メガファック F 1 7 6 (D I C (株) 製 ; フッ素系)

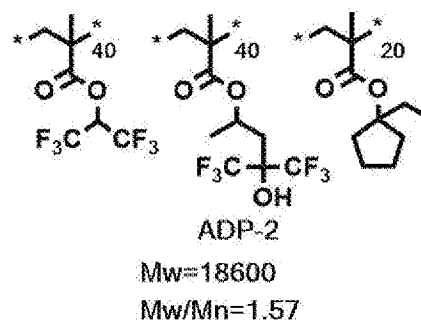
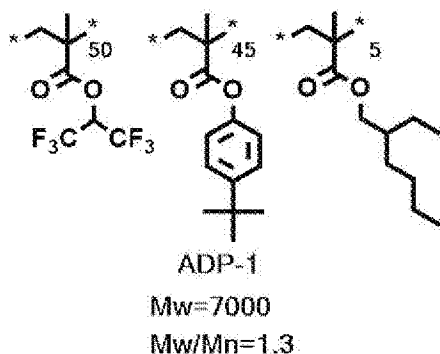
W-2 : メガファック R 0 8 (D I C (株) 製 ; フッ素及びシリコン系)

[0264] [添加ポリマー]

表 2 に示される添加ポリマーの構造を以下に示す。なお、以下の式中の数値は、各繰り返し単位のリモル%を表す。

[0265]

[化36]



[0266] [溶剤]

表2に示される溶剤を以下に示す。

SL-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

SL-2: プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-3: 乳酸エチル

SL-4: γ-ブチロラクトン

[0267] [レジスト組成物の調製]

<感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

表2に示す各成分を、表2に記載の固形分濃度及び組成となるように混合した。次いで、得られた混合液を、 $0.03\ \mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）を調液した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

なお、以下の「樹脂」欄、「光酸発生剤」欄、「酸拡散制御剤」欄、「界面活性剤」欄、及び「添加ポリマー」欄に記載の各成分の含有量（質量％）は、全固形分に対する各成分の割合を表す。

[0268]

[表2]

表2

レジスト 組成物	樹脂		光酸発生剤			酸拡散制御剤		界面活性剤 (含有量：質 量%)	添加ポリマー (含有量：質 量%)	溶剤 (質量比)	固形分濃度 (質量%)
	種類	含有量 (質量%)	カチオン部	アニオン部	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)				
R1	P-1	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R2	P-2	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R3	P-3	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.3
R4	P-4	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.2
R5	P-5	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.4
R6	P-6	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.4
R7	P-7	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R8	P-8	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R9	P-9	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	2.1
R10	P-10	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R11	P-11	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R12	P-12	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R13	P-13	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.9
R14	P-14	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R15	P-15	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R16	P-16	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R17	P-17	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R18	P-18	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R19	P-19	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R20	P-20	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.4
R21	P-21	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R22	P-19	78.0	PC-4	PA-3	21.0	Q-3	1.0	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R23	P-1	82.6	PC-2	PA-3	15.0	Q-1	2.4	—	—	SL-1/SL-4=90/10	1.6
R24	P-1	76.0	PC-2	PA-2	18.0	Q-7	6.0	—	—	SL-3/SL-4=95/5	2.0
R25	P-21	74.0	PC-8	PA-3	23.0	Q-7	3.0	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R26	P-20	78.9	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	—	—	SL-1/SL-2=70/30	1.7
R27	P-20	82.6	PC-5	PA-2	15.0	Q-2	2.4	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R28	P-20	80.0	PC-6	PA-3	16.5	Q-1	3.5	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R29	P-20	79.8	PC-7	PA-2	18.3	Q-2	1.9	—	—	SL-1/SL-2=80/20	2.5
R30	P-20	93.5	PC-4	PA-5	6.0	Q-4	0.5	—	—	SL-1/SL-3=80/20	2.1
R31	P-20	82.6	PC-4	PA-6	15.0	Q-1	2.4	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R32	P-20	82.6	PC-2	PA-3	15.0	Q-5	2.4	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.9
R33	P-20	82.6	PC-3	PA-4	15.0	Q-6	2.4	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R34	P-12	78.6	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	W-1(0.3)	—	SL-3=100	2.1
R35	P-12	78.4	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	W-2(0.5)	—	SL-1/SL-3=80/20	1.9
R36	P-4	74.7	PC-2	PA-2	22.0	Q-2	2.0	W-1(0.3)	ADP-1(1.0)	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R37	P-26	79.2	PC-1	PA-1	19.0	Q-1	0.8	—	ADP-1(1.0)	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R38	P-27	74.7	PC-1	PA-1	22.0	Q-2	2.0	W-1(0.3)	ADP-2(1.0)	SL-1/SL-3=80/20	2.2
R39	P-22	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	2.0
R40	P-23	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R41	P-24	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R42	P-25	76.0	PC-2	PA-2	18.0	Q-2	6.0	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R43	P-23	74.7	PC-2	PA-2	22.0	Q-2	2.0	W-1(0.3)	ADP-1(1.0)	SL-1/SL-2=80/20	1.9
R44	P-28	78.9	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	—	—	SL-1/SL-2=70/30	1.7
R45	P-29	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R46	P-30	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R47	P-31	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R48	P-32	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R49	P-33	79.2	PC-4	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R50	P-34	79.2	PC-3	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R51	P-35	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R52	P-36	79.2	PC-3	PA-3	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R53	P-37	79.2	PC-8	PA-3	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R54	P-38	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R55	P-39	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R56	P-40	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R57	P-41	79.2	PC-8	PA-2	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R58	P-42	79.2	PC-8	PA-2	20.0	Q-7	0.8	—	—	SL-1/SL-2=80/20	1.5

[0269] [パターン形成及び評価]

以下に、表3及び表4に示される現像液、及びリンス液を示す。

<現像液及びリンス液>

D-1 : 3.00質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

D-2 : 2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

D-3 : 1.50質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

D-4 : 1.00質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

D-5 : 0.80質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

D-6 : 純水

D-7 : F I R M E x t r e m e 10 (A Z E M製)

E-1 : 酢酸ブチル

E-2 : 2-ヘプタノン

E-3 : ジイソブチルケトン

E-4 : 酢酸イソアミル

E-5 : ジブチルエーテル

E-6 : ウンデカン

[0270] <パターン形成及び評価1 (実施例1~54、比較例1~4)>

(EUV露光)

表3に記載の組成物をシリコンウエハ(12インチ)上に塗布して、塗膜を(レジスト塗布条件)に記載の露光前加熱(PB)条件にて加熱し、表3に記載の膜厚のレジスト膜を形成し、レジスト膜を有するシリコンウエハを得た。

EUV露光装置(Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ=20nmであり、かつ、ライン:スペース=1:1であるマスクを用いた。

その後、表3に示した条件で露光後ベーク(PEB)した後、表3に示し

た現像液で30秒間パドルして現像し、表3に示したリンス液でパドルしてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間シリコンウエハを回転させ、更に、90℃で60秒間ベークすることにより、ピッチ40nm、ライン幅20nm（スペース幅20nm）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0271] （各種評価）

上記形成したレジストパターンについて、下記に示す評価を行った。結果を表3にまとめる。

《感度》

露光量を変化させながら、ラインアンドスペースパターンのライン幅を測定し、ライン幅が20nmとなる際の露光量を求め、これを感度（ mJ/cm^2 ）とした。この値が小さいほど、レジストが高感度であることを示し、良好な性能であることを示す。

[0272] 《LER》

感度評価における最適露光量にて解像したラインアンドスペースのレジストパターンの観測において、測長走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope（日立ハイテクノロジー社製 CG-4100））にてパターン上部から観察する際、パターンの中心からエッジまでの距離を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3 σ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0273] 《倒れ抑制能（パターン倒れ抑制能）》

露光量を変化させながら、ラインアンドスペースパターンのライン幅を測定した。この際、10 μm 四方にわたりパターンが倒れることなく解像している最小のライン幅を、倒れ線幅とした。この値が小さいほど、パターン倒れのマージンが広く、性能良好であることを示す。

[0274] なお、表3中、比較例3のレジスト組成物により形成されるレジストパターンは解像性に劣っており、LER評価、及び倒れ抑制評価が実施できなかった。

[0275]

[表3]

表 3	レジスト塗布条件			PEB	現像液	リンス液	評価結果		
	組成物	膜厚 (nm)	PB	PEB	種類	種類	感度 (mJ/cm ²)	LER (nm)	倒れ抑制性能 (nm)
実施例1	R1	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	27.4	3.0	16
実施例2	R2	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	34	3.1	17
実施例3	R3	25	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	29.8	2.8	15
実施例4	R4	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-7	33.5	2.8	16
実施例5	R5	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-4	D-6	37.4	2.9	16
実施例6	R6	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	32.5	3.0	16
実施例7	R7	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-3	D-7	40.4	3.2	17
実施例8	R8	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	29.1	3.2	18
実施例9	R9	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	35.1	2.8	15
実施例10	R10	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	25.3	3.4	16
実施例11	R11	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	26.2	2.9	16
実施例12	R12	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-3	D-6	40.2	2.9	15
実施例13	R13	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-7	39.3	2.8	15
実施例14	R14	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-5	D-6	34.2	3.0	17
実施例15	R15	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	34.5	3.3	20
実施例16	R16	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	37.1	3.0	18
実施例17	R17	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	30.4	3.1	18
実施例18	R18	35	120℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	32.1	2.8	14
実施例19	R19	30	120℃/60秒	105℃/60秒	D-2	D-6	32.5	2.9	15
実施例20	R20	30	100℃/60秒	105℃/60秒	D-2	D-6	31.7	2.9	17
実施例21	R21	35	100℃/60秒	105℃/60秒	D-2	D-6	47.5	3.0	17
実施例22	R22	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	27.7	2.9	17
実施例23	R23	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-7	28.2	3.1	18
実施例24	R24	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	29.0	3.0	17
実施例25	R25	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	48.1	3.3	21
実施例26	R26	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	30	3.0	20
実施例27	R27	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	26.2	3.1	19
実施例28	R28	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	25.4	3.0	18
実施例29	R29	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	27.2	3.1	19
実施例30	R30	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	26.5	3.3	21
実施例31	R31	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-7	27.6	3.1	18
実施例32	R32	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	29.2	2.8	16
実施例33	R33	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	28.9	2.9	17
実施例34	R34	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	39.3	2.9	18
実施例35	R35	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	38.7	3.2	19
実施例36	R44	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	30	3.0	23
実施例37	R45	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	25.3	3.1	16
実施例38	R46	30	120℃/60秒	105℃/60秒	D-2	D-6	32.8	3.2	15
実施例39	R47	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	39.6	3.1	19
実施例40	R48	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	37.1	2.8	15
実施例41	R49	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	35.2	2.9	16
実施例42	R50	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-4	D-6	29.2	2.9	16
実施例43	R51	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	28.7	2.9	18
実施例44	R52	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-3	D-7	35.8	3.0	17
実施例45	R53	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	29.1	3.2	18
実施例46	R54	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	39.8	3.1	17
実施例47	R55	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	40.3	3.0	18
実施例48	R56	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	39.4	3.2	18
実施例49	R12	35	100℃/60秒	120℃/60秒	E-1	E-5	39.2	2.9	19
実施例50	R12	35	100℃/60秒	120℃/60秒	E-2	-	39.7	3.0	20
実施例51	R12	35	100℃/60秒	120℃/60秒	E-3	-	40.0	3.0	18
実施例52	R12	35	100℃/60秒	120℃/60秒	E-4	E-6	39.3	2.9	18
実施例53	R57	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	40.0	3.3	20
実施例54	R58	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	40.5	3.2	20
比較例1	R39	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	29.8	3.5	26
比較例2	R40	30	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	48.1	3.6	29
比較例3	R41	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	非解像	-	-
比較例4	R42	35	100℃/60秒	120℃/60秒	D-2	D-6	28.7	3.6	28

[0276] 上記表3に示すように、実施例の組成物を用いた場合、EUV露光評価において、形成されるパターンがLER及び倒れ抑制性能に優れることが確認された。

また、実施例21及び実施例25と、他の実施例との比較から、樹脂が、フッ素原子又はヨウ素原子を含む場合、感度により優れることが確認された。

また、実施例2と実施例3の対比から、一般式(B-1)で表される繰り返し単位がフッ素原子又はヨウ素原子を含む場合、形成されるレジスト膜の感度がより優れ、且つ、形成されるパターンのLER及び倒れ抑制性能がより優れることが確認された。

また、実施例10と実施例37の対比から、樹脂の重量平均分子量が2,500以下である場合、形成されるパターンのLERがより優れることが確認された。

また、実施例20と実施例36の対比から、樹脂の重量平均分子量が3,500以上である場合、形成されるパターンの倒れ抑制性能がより優れることが確認された。

また、実施例19と実施例38の対比から、樹脂が、上述した態様(W2)であって、且つ、一般式(B-1)で表される繰り返し単位の含有量が樹脂中の全繰り返し単位に対して30質量%以下であるとき、形成されるパターンのLERがより優れることが確認された。

実施例1～48、53、及び54で示したように、実施例の組成物を用いた場合、ポジ型パターン形成方法において、形成されるパターンがLER及び倒れ抑制性能に優れることが確認された。また、実施例49～52で示したようにネガ型パターン形成方法においても同様の効果が得られた。

[0277] <パターン形成及び評価2(実施例55～58、比較例5)>

(ArF液浸露光)

シリコンウエハ上に、有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR(日産化学社製)を塗布し、塗膜を205℃で60秒間ベークした。これにより、

シリコンウエハ上に、膜厚 90 nm の反射防止膜を形成した。

形成した反射防止膜上に、表 4 に記載の組成物を塗布して、塗膜を（レジスト塗布条件）に記載の露光前加熱（PB）条件にて加熱し、表 4 に記載の膜厚のレジスト膜を形成し、積層膜を有するシリコンウエハを形成した。

A r F エキシマレーザー液浸スキャナー（A S M L 社製 X T 1 7 0 0 i、NA 1. 2 0、D i p o l e、アウターシグマ 0. 9 0 0、インナーシグマ 0. 7 0 0、Y 偏向）を用いて、得られたレジスト膜に対してパターン露光を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ = 50 nm であり、かつ、ライン：スペース = 1：1 である 6% ハーフトーンマスクを用いた。また、液浸液としては、超純水を用いた。

その後、表 4 に示した条件で露光後ベーク（PEB）した後、表 4 に示した現像液で 30 秒間パドルして現像し、表 4 に示したリンス液でパドルしてリンスした後、4000 rpm の回転数で 30 秒間シリコンウエハを回転させ、さらに、90℃で 60 秒間ベークすることにより、ピッチ 100 nm、スペース幅 50 nm（ライン幅 50 nm）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0278]（各種評価）

上記形成したレジストパターンについて、上述した方法により、LER、及び倒れ抑制性能の各種評価を行った。結果を表 4 にまとめる。

[0279] [表4]

表4	レジスト塗布条件			PEB	現像液	リンス液	評価結果	
	組成物	膜厚 (nm)	PB	PEB	種類	種類	LER(nm)	倒れ抑制性能(nm)
実施例55	R36	90	120℃/60秒	105℃/60秒	D-1	D-6	3.2	63
実施例56	R37	90	120℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	3.3	65
実施例57	R38	90	120℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	3.3	65
実施例58	R37	90	120℃/60秒	120℃/60秒	E-1	E-6	3.1	62
比較例5	R43	90	120℃/60秒	120℃/60秒	D-1	D-6	3.8	70

[0280] 上記表 4 に示すように、実施例の組成物を用いた場合、A r F 露光評価においても、形成されるパターンが L E R 及び倒れ抑制性能に優れることが確認された。

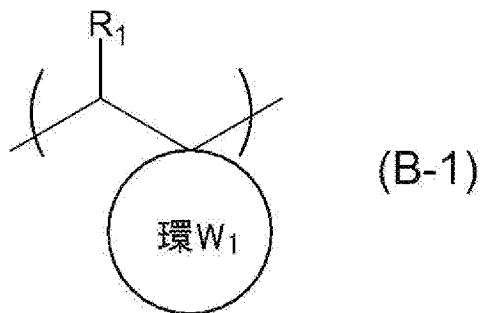
実施例 5 5 ～ 5 7 で示したように、実施例の組成物を用いた場合、ポジ型パターン形成方法において、形成されるパターンが L E R 及び倒れ抑制性能に優れることが確認された。また、実施例 5 8 で示したようにネガ型パターン形成方法においても同様の効果が得られた。

請求の範囲

[請求項1]

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、
 酸の作用により極性が増大する樹脂と、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、
 前記樹脂が、
 下記一般式（B－1）で表される繰り返し単位を含み、且つ、
 前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位の含有量が、前記樹脂中の全繰り返し単位に対して5～70質量％である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



一般式（B－1）中、R₁は、水素原子又は有機基を表す。環W₁は、1つの炭素原子と1つの窒素原子とを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

[請求項2]

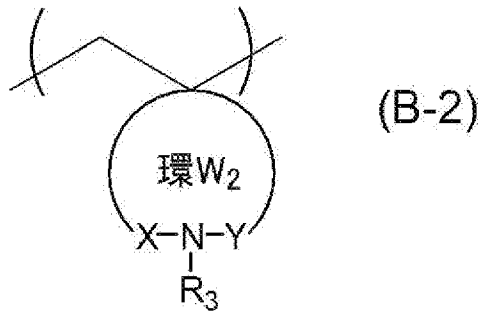
前記樹脂が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を実質的に含まず、
 且つ、酸分解性基を有する繰り返し単位、及び前記一般式（B－1）
 で表される繰り返し単位を含み、

前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位の含有量が、樹脂中の全繰り返し単位に対して、30質量％以下である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3]

前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位が、下記一般式（B－2）で表される繰り返し単位である、請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



一般式 (B-2) 中、X 及び Y は、それぞれ独立して、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及び $-\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_5)-$ からなる群より選ばれる 2 価の連結基を表す。R₃ は、水素原子又は有機基を表す。R₄ 及び R₅ は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。なお、R₄ と R₅ とは、互いに結合して環を形成してもよい。環 W₂ は、1 つの炭素原子と 1 つの窒素原子と前記 X と前記 Y とを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

[請求項4] 前記樹脂が、フッ素原子又はヨウ素原子を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 前記樹脂の重量平均分子量が、3,500～25,000 である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

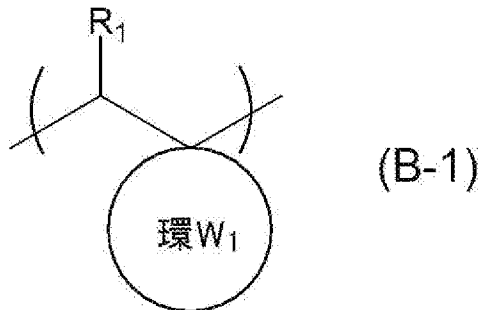
[請求項7] 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、
前記レジスト膜を露光する露光工程と、
露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、
を含むパターン形成方法。

[請求項8] 請求項 7 に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項9] 酸の作用により極性が増大する樹脂であって、

下記一般式（B－1）で表される繰り返し単位を含み、且つ、前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位の含有量が、前記樹脂中の全繰り返し単位に対して5～70質量％である樹脂。

[化3]



一般式（B－1）中、 R_1 は、水素原子又は有機基を表す。環 W_1 は、1つの炭素原子と1つの窒素原子とを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

[請求項10]

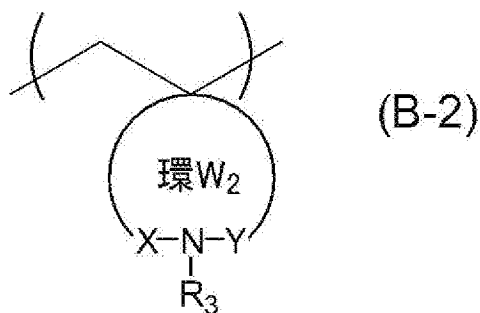
前記樹脂が、ラクトン構造を含む繰り返し単位を実質的に含まず、且つ、酸分解性基を有する繰り返し単位、及び前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位を含み、

前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位の含有量が、樹脂中の全繰り返し単位に対して、30質量％以下である、請求項9に記載の樹脂。

[請求項11]

前記一般式（B－1）で表される繰り返し単位が、下記一般式（B－2）で表される繰り返し単位である、請求項9又は10に記載の樹脂。

[化4]



一般式（B－2）中、X及びYは、それぞれ独立して、 $-CO-$ 、

—SO—、—SO₂—、及び—C(R₄)(R₅)—からなる群より選ばれる2価の連結基を表す。R₃は、水素原子、又は有機基を表す。R₄及びR₅は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。なお、R₄とR₅とは、互いに結合して環を形成してもよい。環W₂は、1つの炭素原子と1つの窒素原子と前記Xと前記Yとを少なくとも含み、置換基を有していてもよい環を表す。

[請求項12] 前記樹脂が、フッ素原子又はヨウ素原子を含む、請求項9～11のいずれか1項に記載の樹脂。

[請求項13] 重量平均分子量が、3,500～25,000である、請求項9～12のいずれか1項に記載の樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/006121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. G03F7/039 (2006.01) i, C08F26/06 (2006.01) i, G03F7/038 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. G03F7/039, G03F7/038 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/043685 A1 (JSR CORPORATION) 05 April 2012, claims, paragraphs [0044]-[0050], [0191]-[0256], examples 9-36 & US 2013/0216951 A1, claims, paragraphs [0055]-[0057], [0216]-[0280], examples 9-36 & EP 2623558 A1 & CN 103140551 A & KR 10-2013-0115233 A & TW 201223981 A	1-13
A	JP 2007-093909 A (FUJIFILM CORP.) 12 April 2007, claims (Family: none)	1-13
A	WO 2016/181722 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 November 2016, claims & US 2018/0107118 A1, claims & KR 10-2017-0130526 A & TW 201701077 A	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 April 2019 (08.04.2019)		Date of mailing of the international search report 23 April 2019 (23.04.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F26/06(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/043685 A1 (J S R株式会社) 2012.04.05, 請求の範囲, [0044] - [0050], [0191] - [0256], 実施例9-36 & US 2013/0216951 A1 Claims, [0055]-[0057], [0216]-[0280], Examples9-36 & EP 2623558 A1 & CN 103140551 A & KR 10-2013-0115233 A & TW 201223981 A	1-13
A	JP 2007-093909 A (富士フイルム株式会社) 2007.04.12, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.04.2019

国際調査報告の発送日

23.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塚田 剛士

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

8359

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/181722 A1 (富士フイルム株式会社) 2016. 11. 17, 請求の範囲 & US 2018/0107118 A1 Claims & KR 10-2017-0130526 A & TW 201701077 A	1-13